

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-020783

(43) Date of publication of application : 23. 01. 2002

(51) Int. Cl. C11B 9/00

C07D307/20

C07D307/94

C07D309/12

(21) Application number : 2001-158193

(71) Applicant : GIVAUDAN SA

(22) Date of filing : 28. 05. 2001

(72) Inventor : GAUTSCHI MARKUS
PLESSIS CAROLINE
DERRER SAMUEL

(30) Priority

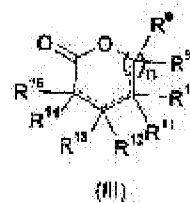
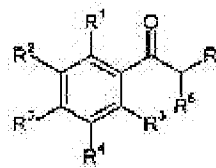
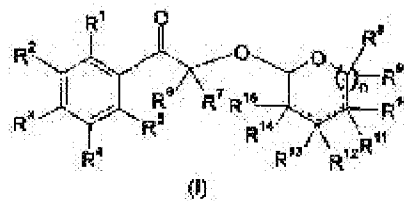
Priority number 2000 00111981 Priority date 19. 06. 2000 Priority country EP
: : :

(54) FRAGRANCE PRECURSOR COMPOUND

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonvolatile fragrance precursor compound which is activated by light rays, clefts releases a volatile aromatic lactone compound or aromatic ketone compound, especially slowly, is stable in an alkaline environment and has high durability.

SOLUTION: This fragrance precursor compound of an aromatic ketone represented by formula II and an aromatic lactone represented by formula III is represented by formula I (the substituent groups are each defined in the claim 1). The fragrance precursor compound is useful in the field of perfume, especially as a purified perfume and a functional perfume.



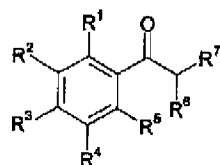
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

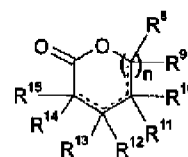
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

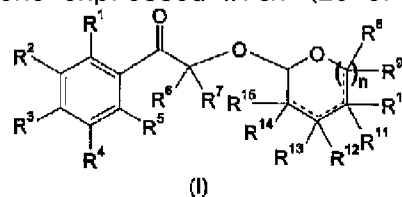


[Claim 1] The formula II : (II)



Fragrance ketone and the formula III which are come out of and expressed : (III)

It is a fragrance outrider compound of fragrance lactone expressed with (20 or more



carbon atoms are not included), and is the formula I.

A fragrance outrider compound expressed with (a dotted line expresses 1 in cyclic acetal, or arbitrary double bonds of 2) (in each above-mentioned formula) Independently $R^1 - R^5$ H, $-NO_2$, straight-chain-shape, or branched chain-like $C_1 - C_6$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkenyl, $C_1 - C_6$ -alkynyl or $C_1 - C_4$ -ARUKOKISHI are expressed, R^1 , R^2 and R^2 , R^3 and R^3 , R^4 and R^4 , and R^5 are united, May form one piece, two aliphatic series, or an aromatic ring, and arbitrarily these rings more Straight-chain-shape or branched chain-like $C_1 - C_4$ -alkyl, May contain $C_1 - C_4$ -alkenyl or $C_1 - C_4$ -alkynyl residue, and the above-mentioned ring and residue, May contain one piece or two oxygen atoms or more, and independently R^6 and R^7 H, straight-chain-shape, or branched chain-like $C_1 - C_6$ -alkyl, Are $C_1 - C_6$ -alkenyl or $C_1 - C_6$ -alkynyl, and R^6 or R^7 , With either R^1 or R^5 , may form a ring-like ring which may be arbitrarily replaced more by aliphatic series residue, n is 0 or 1, and R^{15} from R^8 independently, H, shape of branched chain, or straight-

chain-shape $C_1 - C_{15}$ -alkyl, as $C_1 - C_{15}$ -alkenyl, $C_1 - C_{15}$ -alkynyl or $C_1 - C_4$ -alkoxy ****.

They are united and may form 1, two or more aliphatic series, or an aromatic ring. These rings may contain C_1 [of the shape of a branched chain, or straight chain shape] -

C_{10} -alkyl, $C_1 - C_{10}$ -alkenyl, $C_1 - C_{10}$ -alkynyl residue arbitrarily, and the above-mentioned ring may contain 1 or two or more oxygen atoms.

[Claim 2] A fragrance outrider compound of the formula I according to claim 1 whose others it is $n=0$, and is the aliphatic series residue in which R^{15} has one to 15 carbon atoms from residue R^{11} , and are H.

[Claim 3] A fragrance outrider compound of the formula I according to claim 1 or 2 $n=0$ and whose R^{10} are the aliphatic series residue which has one to 15 carbon atoms and R^{11} to whose R^{15} is H.

[Claim 4] A fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 3 more than whose two or it of $n=0$ and residue R^{10} to R^{15} is the aliphatic series residue which has a carbon atom of 1 to 15 and whose others are H.

[Claim 5] A fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 4 which is $n=0$ and is the aliphatic series residue in which R^{10} and R^{11} have one to ten carbon atoms.

[Claim 6] It is $n=0$ and at least two of residue R^{10} to R^{15} are the residue which has one to 15 carbon atoms. They are a piece or a fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 5 formed two or more pieces about a ring-like ring which may be replaced by 1 or two or more aliphatic series residue which are united and have one to ten carbon atoms more arbitrarily.

[Claim 7] It is $n=0$ and R^{10} and R^{11} are the residue which has one to 15 carbon atoms. A fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 6 which is united and forms a ring which may be further replaced by 1 or two or more aliphatic series residue which have one to ten carbon atoms.

[Claim 8] A fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 7 whose others it is $n=1$, and is the aliphatic series residue in which 1 or 2 or more have one to 15 carbon atoms among R^{15} from residue R^8 , and are H.

[Claim 9] A fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 8 R^9 to whose R^{15} it is $n=1$, and is the aliphatic series residue in which R^8 has one to 15 carbon atoms, and is H.

[Claim 10] A fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 9 in which it is $n=1$, and is the aliphatic series residue in which at least two of R^{15} have one to 15 carbon atoms from residue R^8 , and other residue is H.

[Claim 11] Are $n=1$ and among R^{15} from residue R^8 at least two. It is 1 or a fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 10 formed two or more about a ring-like ring which may be replaced by the aliphatic series residue 1 which is the residue which has one to 15 carbon atoms, is united, and has one to ten carbon atoms more arbitrarily, or 2 or more.

[Claim 12] The fragrance outrider compound according to any one of claims 1 to 11 either [at least / whose] residue R^6 or R^7 is H.

[Claim 13] The fragrance outrider compound according to any one of claims 1 to 12 residue R^6 and whose R^7 are H.

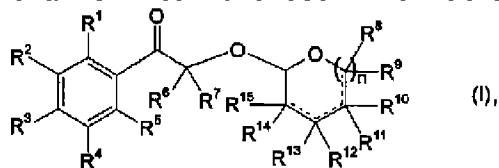
[Claim 14] Residue R^6 and R^7 are H, and $R^1 - R^5$ independently, H, $-NO_2$, straight-chain-

shape, or branched chain-like $C_1 - C_6$ -alkyl, The fragrance outrider compound showing $C_1 - C_6$ -alkenyl, $C_1 - C_6$ -alkynyl or $C_1 - C_4$ -ARUKOKISHI according to any one of claims 1 to 13.

[Claim 15]Fragrance ketone expressed with the formula II 1-phenyl-ethanone, 2,4-dimethylphenyl ethanone, 1-[4-(1,1-dimethylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-ethanone, 1-(4-tert-butyl-3,5-dinitro 2,6-dimethyl)-Ethanone and 1-(4-methoxyphenyl)- A fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 14 chosen from ethanone.

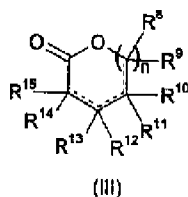
[Claim 16] R^1 , R^2 and R^2 , R^3 and R^3 , R^4 and R^4 , and R^5 are united, More arbitrarily C_1 which is not replaced [substitution or] - C_4 -alkyl, $C_1 - C_4$ -alkenyl, $C_1 - C_4$ -alkynyl residue may be contained, The fragrance outrider compound according to any one of claims 1 to 15 which forms aliphatic series or an aromatic ring of 1 or 2 which may contain one piece or two oxygen atoms or more.

[Claim 17]Fragrance ketone expressed with the formula II is 1. -(2-naphthalenyl)-Ethanone, 4-acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethyl- Indang, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 3',5',5',6',8',8'-hexamethyl 2-naphthalenyl)-Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 3',5',5',8', and 8'-pentamethyl 2-naphthalenyl)-Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 3'-ethyl-5',5',8', and 8'-tetramethyl 2-naphthalenyl)-Ethanone, 1-(2,3-dihydro-1',1',2',3',3',6'-hexamethyl 1H-indene-5-yl)-Ethanone, 1-[2,3-dihydro-1',1',2',6'-tetramethyl 3-(1-methylethyl)-1H-indene-5-yl]-ethanone, 5-acetyl-1,1,2,3,3-pentamethyl Indang, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 2-naphthalenyl)- The fragrance outrider compound according to any one of claims 1 to 16 chosen from ethanone.



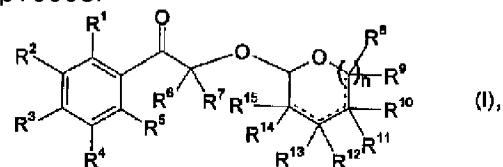
[Claim 18]The formula I

A compound expressed with (a dotted line shows 1 in a cyclic acetal ring, or a double bond of 2) (independently $R^1 - R^5$ among a formula) H, $-NO_2$, straight-chain-shape, or branched chain-like $C_1 - C_6$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkenyl, $C_1 - C_6$ -alkynyl or $C_1 - C_4$ -ARUKOKISHI are expressed, R^1 , R^2 and R^2 , R^3 and R^3 , R^4 and R^4 , and R^5 are united, May form one piece, two aliphatic series, or an aromatic ring, and arbitrarily these rings more C_1 which is not replaced [substitution or] - C_4 -alkyl, $C_1 - C_4$ -alkenyl or $C_1 - C_4$ -alkynyl residue may be contained, May contain one piece or two oxygen atoms or more, and R^6 and R^7 independently, Are H, straight-chain-shape, or branched chain-like $C_1 - C_6$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkenyl or $C_1 - C_6$ -alkynyl, and R^6 or R^7 , A ring-like ring which is not replaced [substitution or] may be formed with R^1 or R^5 , n is 0 or 1 and independently R^{15} from R^8 H, C_1 of a branched chain or straight chain shape - C_{15} -alkyl, $C_1 - C_{15}$ -alkenyl, as $C_1 - C_{15}$ -alkynyl or $C_1 - C_4$ -alkoxy ****. These are united and may form a piece, two or more aliphatic series, or an aromatic ring, Arbitrarily these rings more C_1 of a branched chain or straight chain shape - C_{10} -alkyl, $C_1 - C_{10}$ -alkenyl or $C_1 - C_{10}$ -alkynyl residue may be contained, the above-mentioned ring and residue may contain 1 or two or more



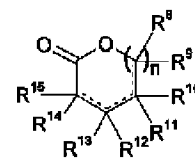
oxygen atoms, and it is the formula III.

** lactone does not have many carbon atoms from 20 pieces.



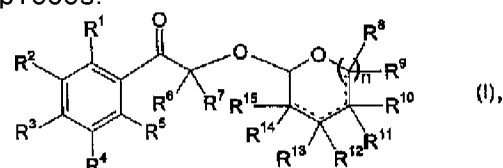
[Claim 19] A compound expressed with the formula I :

A ring of an acetal is saturation among a formula and $R^1 - R^5$ independently, H, $-NO_2$, straight-chain-shape, or branched chain-like $C_1 - C_6$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkenyl, $C_1 - C_6$ -alkynyl or $C_1 - C_4$ -ARUKOKISHI are expressed, R^1 , R^2 and R^2 , R^3 and R^3 , R^4 and R^4 , and R^5 are united, May form one piece, two aliphatic series, or an aromatic ring, and arbitrarily these rings more C_1 which is not replaced [substitution or] - C_4 -alkyl, May have $C_1 - C_4$ -alkenyl or $C_1 - C_4$ -alkynyl residue, and may contain one piece or two oxygen atoms or more, and R^6 and R^7 independently, Are H, straight-chain-shape, or branched chain-like $C_1 - C_6$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkenyl or $C_1 - C_6$ -alkynyl, and R^6 or R^7 with R^1 or R^5 . A ring-like ring which is not replaced [substitution or] may be formed and n is 0, Independently R^8 to R^{15} C_1 of H, a branched chain, or straight chain shape - C_{15} -alkyl, $C_1 - C_{15}$ -alkenyl, $C_1 - C_{15}$ -alkynyl, These are united in $C_1 - C_4$ -alkoxy ****, and Or aliphatic series of a piece, May form an aromatic ring and arbitrarily this ring more Or C_1 of a branched chain or straight chain shape - C_{10} -alkyl, $C_1 - C_{10}$ -alkenyl or $C_1 - C_{10}$ -alkynyl residue may be contained, the above-mentioned ring and residue may



contain 1 or two or more oxygen atoms, and it is the formula III.

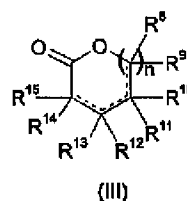
** lactone does not have many carbon atoms from 20 pieces.



[Claim 20] A compound expressed with the formula I :

A ring of an acetal is saturation among a formula and $R^1 - R^5$ independently, H, $-NO_2$, straight-chain-shape, or branched chain-like $C_1 - C_6$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkenyl, $C_1 - C_6$ -alkynyl or $C_1 - C_4$ -ARUKOKISHI are expressed, R^1 , R^2 and R^2 , R^3 and R^3 , R^4 and R^4 , and R^5 are united, May form one piece, two aliphatic series, or an aromatic ring, and

arbitrarily these rings more C_1 which is not replaced [substitution or] - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkenyl or C_1 - C_4 -alkynyl residue may be contained, May contain one piece or two oxygen atoms or more, and R^6 and R^7 independently, Are H, straight-chain-shape, or branched chain-like C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -alkenyl or C_1 - C_6 -alkynyl, and R^6 or R^7 with R^1 or R^5 . A ring-like ring which is not replaced [substitution or] may be formed and n is 1, Independently R^8 to R^{15} C_1 of H, a branched chain, or straight chain shape - C_{15} -alkyl, as C_1 - C_{15} -alkynyl or C_1 - C_4 -alkoxy ****. These are united and may form a piece, two or more aliphatic series, or an aromatic ring, Arbitrarily these rings more C_1 of a branched chain or straight chain shape - C_{10} -alkyl, C_1 - C_{10} -alkenyl or C_1 - C_{10} -alkynyl residue may be contained, A compound in which the above-mentioned ring and residue may contain 1 or two or more oxygen atoms, and R^8 to all the R^{15} is H. Or it is the formula III on condition that a compound whose R^9 R^{10} to all the R^{15} is H, R^8 is C_6 ,



and is H or, whose R^9 is C_6 whose R^8 is H is removed.

** lactone does not have many carbon atoms from 20 pieces.

[Claim 21]A product containing a fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 17 which carried out aromatization.

[Claim 22]A product containing a fragrance outrider compound of the formula I according to claim 21 which are a wash constituent, cleaning products, body care products, or a personal care product which carried out aromatization.

[Claim 23]Use containing a fragrance outrider compound of the formula I according to any one of claims 1 to 17 as a wash constituent, cleaning products, body care products, or a personal care product of a product which carried out aromatization.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fragrance outrider compound of fragrance ketone and fragrance lactone.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fundamental strategy in which it is used for the grant of fragrance (odors) to consumer products now is the method of blending a fragrance directly into a product. However, this strategy has several sorts of faults. A fragrance substance is solubility volatility and/or too too much.

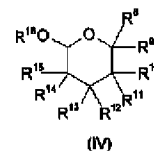
Therefore, disappearance of a fragrance arises during a manufacturing period, storage, and use.

Many fragrance substances are instability over lapsed time again. This brings about the disappearance in the storage time again. As for a fragrance, in quite many consumer products, it is desirable to be slowly emitted according to the passage of time. The inclusion complex and microcapsule enclosure using cyclodextrin were used for the contribution to a volatile reduction, improvement of stability, and sustained-release grant. However, these methods are not often successful for many reasons. Cyclodextrin is too expensive.

[0003] Therefore, it can send with the aspect which had one sort of fragrance compounds, or two or more sorts of fragrance compounds controlled, and to provide a fragrance discharge system maintainable over the period which had desired fragrance extended is desired. The outrider compound which sends a sense organ irritant compound especially a flavor, a fragrance, and a shielding agent is EP-A 0. 936 It is indicated to 211. If this delivery system is exposed to light and/or UV irradiation, it will emit the compound which emits one sort or two sorts or more of fragrance. If this system is used for various consumer products, the cognition over the period when the emitted fragrance compound (one sort or two sorts or more) was extended will be drawn. If WO 99/60990 are exposed to light, they will indicate the fragrance outrider compound which emits a fragrance alcohol compound, an aldehyde compound, or a ketone compound. The perfume composition containing these fragrance outrider compounds can be used for various consumer products, such as a detergent, a cloth softening agent, household articles, and a hair care product. Many fragrance compounds which have the fragrance accepted in the public are lactone compounds. These lactone plays the role which gives the fruity field of perfume among a fragrance constituent. hydrolyze such a lactone compound quickly under alkaline environment, and this loses the aroma characteristic -- the result -- the full of perfume -- a tea field is also lost. Therefore, as for these, the use is

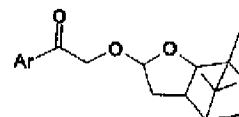
restricted in wash products, especially a detergent.

[0004]The compound of the fixed formula I is publicly known. Formula IV



It is ***** and R^8 to all the R^{15} is H, the above-mentioned cyclic acetal whose R^{16} is the residue of organic alcohol functions as a protective group of alcohol (Greene, T.W.; Wuts, and P.G.M. work.) "The protective group in organic synthesis (Protective Groups in Organic Synthesis, 2nd edition; John Wiley and Sons: New York, 1991, the 31st page).

[0005]The compound of the formula I which is $R^{15}=H$ is used as an intermediate in composition of a natural product from $n=1$, $R^8=C_6$, R^7 from R^1 , and R^9 (Dixon et al.,



Synlett, 1998, the 1093-1095th page). The further compound

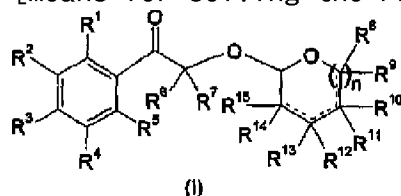
In the JIASUTEREO preferential reduction used as a chiral adjuvant, ** and cyclic acetal are used as a substrate (for example, Noe et al., Angew. Chem. 1988, 100, 1431-1433). However, neither an indication nor suggestion carries out that, as for each above-mentioned cited document, the above-mentioned compound has the feature of a fragrance outrider compound.

[0006]

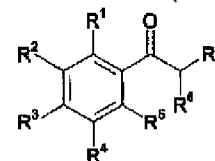
[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide a stable fragrance outrider compound under alkaline environment, especially in wash products. The further purpose of this invention is to provide the non-volatile outrider compound of volatile fragrance lactone. The purpose of this invention is to provide the fragrance outrider compound provided with advanced perpetuity (substantivity) again. Light is activated and another purpose of this invention is to provide the cleaving fragrance outrider compound. The purpose of this invention is to provide the fragrance outrider compound provided with sustained-release again.

[0007]

[Means for Solving the Problem]This invention is the formula I.

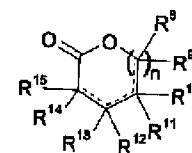


It is the formula II when this compound is exposed to light, especially a daylight illuminant, although related with a fragrance outrider compound expressed with (a dotted



line expresses 1 in cyclic acetal, or arbitrary double bonds of 2). :

(II)



Fragrance ketone and the formula III which are come out of and expressed : (III)

Fragrance lactone expressed with (more carbon atoms than 20 pieces are not included) is emitted.

[0008] In each above-mentioned formula, independently $R^1 - R^5$ H, $-NO_2$, Straight-chain-shape or branched chain-like $C_1 - C_6$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkenyl, $C_1 - C_6$ -alkynyl or $C_1 - C_4$ -ARUKOKISHI are expressed, R^1 , R^2 and R^2 , R^3 and R^3 , R^4 and R^4 , and R^5 are united, May form one piece, two aliphatic series, or an aromatic ring, and arbitrarily these rings more Straight-chain-shape or branched chain-like $C_1 - C_4$ -alkyl, May have $C_1 - C_4$ -alkenyl or $C_1 - C_4$ -alkynyl residue, and the above-mentioned ring and residue, May contain one piece or two oxygen atoms or more, and R^6 and R^7 independently, Are H, straight-chain-shape, or branched chain-like $C_1 - C_6$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkenyl or $C_1 - C_6$ -alkynyl, and R^6 or R^7 , With either R^1 or R^5 , may form a ring-like ring which may be arbitrarily replaced more by aliphatic series residue, n is 0 or 1, and R^{15} from R^8 independently, H, straight-chain-shape, or branched chain-like $C_1 - C_{15}$ -alkyl, as $C_1 - C_{15}$ -alkenyl, $C_1 - C_{15}$ -alkynyl or $C_1 - C_4$ -alkoxy ****. They are united and form 1, two or more aliphatic series, or an aromatic ring, Arbitrarily these rings C_1 of the shape of a branched chain, or straight chain shape - C_{10} -alkyl, $C_1 - C_{10}$ -alkenyl or $C_1 - C_{10}$ -alkynyl residue may be included, the above-mentioned ring may contain 1 or two or more oxygen atoms, and, probably a branching chain also includes a branch chain cable.

[0009] This invention relates to a compound expressed with the formula I again. If a fragrance outrider compound expressed with the formula I is exposed to light, it will emit fragrance ketone expressed with fragrance lactone and the formula II which are expressed with the volatile formula III. Since an outrider compound by this invention shows advanced perpetuity stably according to alkaline environment, these compounds are excellent and fit a detergent and a wash use. If a fragrance outrider compound by this invention is exposed to light, especially a daylight illuminant, it will cleave slowly. When energy from the above-mentioned light is absorbed, the phenacyl acetal is Nourish. Discharge of fragrance lactone expressed with fragrance ketone and the formula III which are expressed with the formula II is brought about in response to II type photoreaction.

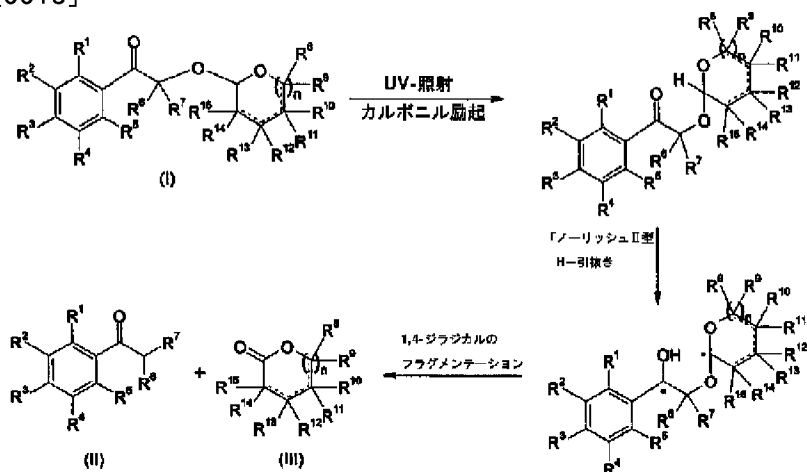
[0010] Discharge of the above-mentioned fragrance compound invades, for example through the usual window, and if exposed to sunlight which is not rich in UV irradiation in particular, it will be produced. When exposing to bright sunlight, especially outdoor sunlight, it cannot be overemphasized that discharge of a fragrance compound expressed with a fragrance compound and the formula III which are expressed with the formula II according to a large grade more quickly than a case where it is exposed to indoor light inside a building arises. Cleavage of an outrider compound by this invention can be made to start with a suitable light, for example, a light for suntan, again.

[0011] It is publicly known that phenacyl glycosides receive the Nourish II type photoreaction, and it generates a glucono lactone compound and corresponding aryl ketone (Brunckova and Crich work, Tetrahedron, 1995, 51, 11945-11952). However, neither an

indication nor suggestion is made using it as a fragrance outrider compound which can emit such a phenacyl acetal compound conventionally over a period which had fragrance ketone and fragrance lactone extended.

[0012] In photoreaction of a fragrance outrider compound expressed with the formula I, cleavage of 1 and 4-diradical which follows drawing out of the absorption of light by a keto group in the first step and an acetal H atom which ranks second to it, and it and to generate is included (scheme A). Aromatic residue of this fragrance outrider compound plays an important role by this photoreaction in order to affect maximal absorption value λ_{max} of a keto group. Therefore, the cleavage nature of the fragrance outrider compound concerned is correctable by changing substituent $R^1 - R^5$.

[0013]



スキーム A

[0014] A fragrance aryl alkyl ketone compound expressed with the formula II is common knowledge at a person skilled in the art. A fragrance ketone compound expressed with the formula II is a compound known by person skilled in the art noting that it is an ingredient useful in composition of perfume or a fragrance grant article. As a nonrestrictive example, to the above-mentioned aryl alkyl ketone compound. Acetanisole (1-(4-methoxyphenyl)-ethanone) [Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland], an acetophenone (1-phenyl-ethanone) [Haarmann & Reimer, GmbH, and Germany], Chrysoprase RAIDO (Crysolide) [(4 (registered trademark)-acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethyl-Indang) Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland], a dimethylacetophenone (1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanone) [Fluka AG, Buchs, and Switzerland], FIKUSORAIDO (Fixolide) (registered trademark) (1-(5,6,7,8-tetrahydro 3',5',5',6',8',8'-hexamethyl 2-naphthalenyl)-ethanone) [Givaudan Roure (International) SA, Vernier, Switzerland], FURORANTONT (Florantone T) (registered trademark) (1-(5,6,7,8-tetrahydro 2-naphthalenyl)-ethanone) [Takasago Perfumery Co. and Japan], GURASENON 34 (Grassenone 34) [(3 (registered trademark)-methyl-1-(4-methylphenyl)-4-hexen-1-one) Keemia Institute, Tallin, USSR], Isopropylinda non (2-(1-methylethyl)-inda non) [Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland], lab NAKKUSU (Lavonax) [(1 (registered trademark)-phenyl-4-penten-1-one) International Flavors & Fragrances, U. S.], Musk F (musk F) (5-acetyl-1,1,2,3,3-pentamethyl Indang) [CNNP], Musk ketone (Musk ketone) [(4 (registered trademark)-tert-butyl-3,5-dinitro 2,6-dimethyl-acetophenone) Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland], nova RAIDO (Novalide) (registered trademark) (1,6,7,8-tetrahydro 1,4,6,6,8,8-hexamethyl indacene 3(2H)-one) [Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland], Oran jar Krista Luce (Oranger Crystals) (registered trademark) (1-(2-naphthalenyl)-ethanone) [Givaudan

Roure (International) SA, Vernier, Switzerland], Cage NOx (Orinox) (registered trademark) (1-[4-(1,1-dimethylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-ethanone) [Polak's Frutal Works BV and Netherlands], Fan tried (Phantolide) (registered trademark) (1-(2,3-dihydro-1,1,2,3,3,6-hexamethyl 1H-indene-5-yl)-ethanone) [Polak's Frutal Works BV and Netherlands], Propiophenone (1-phenyl-propanone) [Haarmann & Reimer, GmbH, and Germany], a TORASE ora — ide 100 (Traseolide 100) — [(1(registered trademark)-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl 3-(1-methylethyl 1H-indene-5-yl)-ethanone) Quest International and the Netherlands]. Bell NORALDO (Vernolide) [(1 (registered trademark) -(5,6,7,8-tetrahydro 3',5',5',8',8'-pentamethyl 2-naphthalenyl)-ethanone) Givaudan Roure (International) SA, Vernier, Switzerland], Bell SARALDO (Versalide) [(1 (registered trademark) -(5,6,7,8-tetrahydro 3'-ethyl-5',5',8',8'-tetramethyl 2-naphthalenyl)-ethanone) Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland] and BITARALDO (Vitalide) (registered trademark) (1-(hexahydro dimethyl-1H-benz indenyl)-ethanone) [Takasago Perfumery Co. and Japan] are included.

[0015]The above-mentioned list is an example and it is clear to a person skilled in the art that this invention is a thing relevant to a fragrance ketone compound of much another kind expressed with the formula II. In a fragrance ketone compound expressed with the additional formula II. For example, "perfume and flavor chemicals" ("Perfume and Flavor Chemicals"), S. Arctander Ed. and Vol. I. & II and Allured Publishing. Corporation, Carol Stream, USA, 1994 and KBauer, D. Garbe and H. Surburg, Eds., "a conventional fragrance and a flavor substance" (Common Fragrance.) It is indicated to and Flavor Materials Wiley-VCH, the 3rd edition, Weinheim, and 1997.

[0016]A fragrance lactone compound expressed with the formula III includes a compound which has the change on much structure on behalf of an important kind of perfume raw material. A fragrance lactone compound expressed with the formula III participates in various fragrance and aromas of fruits, and it is known that it is an ingredient useful in composition of perfume or a fragrance grant article. Such a lactone compound is mentioned to the following lists as an example.

[0017]Most lactone compounds expressed with the formula III are gamma-lactone which is $n=0$. They are derived from gamma-hydroxy-carboxylic acid and for an example of such a lactone thing of the formula III. gamma-valerolactone, gamma-octalactone, pull NORALDO () [Prunolide and] Registered trademark (gamma-nonolactone) [Givaudan Roure SA (International), Vernier and Switzerland], gamma-decalactone, and a peach — pure () [Peach Pure and] Registered trademark (gamma-undecalactone) [Givaudan Roure SA (International), Vernier and Switzerland], gamma-dodecalactone, 5-(3Z-hexenyl)-Dihydro-2(3H)-hulanon, 5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-Dihydro-2(3H)-hulanon etc. are included.

[0018]alpha-1 substitution gamma-lactone of the formula III which is $n=0$ is 2-heptylbutyrolactone and 2-hexylbutyrolactone, for example.

[0019]2 substitution gamma-lactone of the formula III which is $n=0$, For example, cis-jasmone (Jasmone, registered trademark) [dihydro-5-methyl-2(3H)-hulanon [5-(3Z-hexenyl)-]] [Bedoukian. U.S.], RAKUTO jasmone (Lactojasmone, registered trademark) (5-hexyl-dihydro-5-methyl-2(3H)-hulanon) [Haarmann&Reimer GmbH, Germany], whiskey Lactone [Fontarome Chemical and U.S.] 4-methyl-5-pentyl-dihydro-2(3H)-hulanon, it is 3-acetyl-5-butyl-dihydro-2(3H)-hulanon.

[0020]2 substitution spiro2cyclic gamma-lactone of the formula III which is $n=0$ for example, Lighton (Laitone, registered trademark) {8-(1-methylethyl)-1-oxaspiro [4.5]-decan-2-one} [Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland], ethyl Lighton () [Ethyl Laitone and] Registered trademark {8-ethyl-1-oxaspiro [4.5]-decan-2-one} [Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland] and methyl Lighton ()

[Methyl Laitone and] They are registered trademark {8-methyl-1-oxaspiro [4.5]-decan-2-one} [Givaudan Roure(International) SA, Vernier, and Switzerland].

[0021]Other important kinds of a lactone compound expressed with the formula III are delta-lactone which is $n = 1$. These are derived from delta-hydroxy-carboxylic acid and for an example of such lactone of the formula III. They are delta-hexalactone, delta heptalactone, delta-octalactone, delta-nonalactone, delta-decalactone, delta-undecalactone, delta-dodecalactone, and delta-tetradecalactone. For further example, JASUMO lactone {tetrahydro [2H] pyrane-2-one [6 -(3E-pentenyl)-]} [Firmenich S.A., Switzerland] and the jus MORAKU ton extra C -- {6 -(3Z-hexenyl)- tetrahydro [2H] pyrane-2-one} [Bedoukian and U.S.] and 6 -(2Z-pentenyl)- tetrahydro [2H] pyrane-2-one is included.

[0022]Multi-substitution monocyclic lactone of the formula III is delta-lactone which is $n = 1$. Such lactone of the formula III is 4,4,6-trimethyl tetrahydropyran 2-one and 5-butyl-5-ethyl-tetrahydropyran 2-one, for example.

[0023]Multi-substitution polycyclic type lactone of the formula III is delta-lactone which is $n = 1$. Such lactone of the formula III is FUROREKKUSU (). [Florex and] Registered trademark (6- or 7-ethylidene octahydro 5,8-methano [2H]-1-benzopyran 2-one) [Firmenich S.A., Switzerland], RAKUTOSUKATON (Lactoscatone, registered trademark) (the hexahydro 3,5,5-trimethyl 3,8a-ethano [8] [aH]-1-benzopyran 2 [3H] one) [DRAGOCO Gerberding & Co. AG, They are Germany] (Dragoco), a coumarin, dihydrocoumarin [Givaudan Roure(International) SA, Vernier, and Switzerland], and an octahydro coumarin.

[0024]Some of lactone of the above-mentioned formula III which has a comfortable bad smell is volatility rather. This is still more applied especially about lactone of low molecular weight replaced with an aliphatic series chain which releases a typical fruity bad smell.

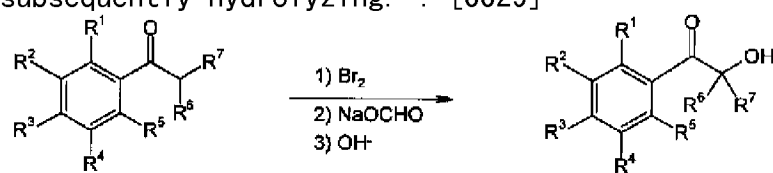
[0025]A fragrance outrider compound by this invention is only volatility whether it is non-volatile or small. A fragrance lactone compound expressed with a fragrance ketone compound and the formula III which are expressed with the formula II is emitted only when exposed to light, especially a daylight illuminant. This photochemical decomposition provides a fragrance compound of quantity which can be recognized over several days and several weeks. It depends for this period on a period especially exposed to quantity of an outrider compound or concentration, and light which are used, its intensity, and its wavelength. remarkable [in / especially a fragrance lactone compound expressed with the formula III receives hydrolysis to hydroxy fatty acid salt in alkaline products (for example, detergent), and it shows high water solubility, and / washing/cleaning process] -- a grade is washed out. This serves as perfume and a considerable loss of especially a fruity note.

[0026]The present consumers choose [not only basing performance and] a certain product based on fragrance. It is clear that a system for introducing various fragrance accord into a product which has alkaline pH from the above is desired. A fragrance outrider compound by this invention has chemically the advantage of being stable, in consumer products which these compounds are non-volatile, are only volatility slightly, and have alkalinity and neutral pH. An outrider compound expressed with the formula I added by powder detergent is stable in the storage time and powder detergent. This outrider compound deposits on the cloth surface during a washing cycle (alkaline pH) and the rinse cycle (neutral pH). It is **** that discharge of a fragrance lactone compound expressed with a fragrance ketone compound and the formula III which are expressed with the formula II is started during a period currently dried by arranging, for example under the sun, only when this cloth is exposed to light.

[0027]As described above, a lactone compound expressed with the formula III, especially

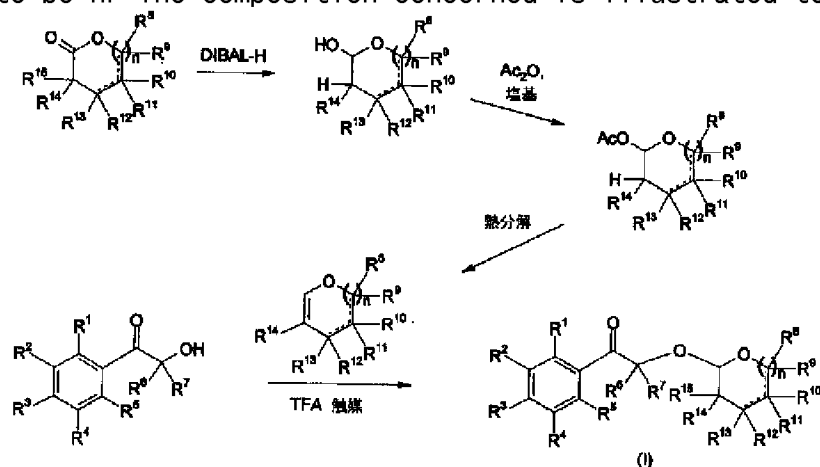
an aliphatic series low molecular weight compound are volatile compounds rather. a case where these compounds are water solubility, therefore it is directly introduced into a detergent further again — during washing / rinse cycle period — being certain — a grade is lost. A fragrance outrider compound expressed with the formula I has the advantage of having good perpetuity especially on cloth, on a substrate from which these compounds are different. These outrider compounds are non-volatile, it is only volatility slightly, therefore disappearance in the storage time is not produced further again. By using an outrider compound by this invention, comfortable fragrance which is expressed with the formula III which has low perpetuity and which uses a volatile lactone compound for the success reverse side, and is maintained highly for a long period of time can be acquired. After this volatile lactone compound washes an outrider compound expressed with the formula I and uses it on cloth into a cycle, it is generated on that spot.

[0028]: which a portion derived from a fragrance ketone compound expressed with the formula II in an outrider compound by this invention brings three advantages — this shows aroma physical properties, when stability and perpetuity are introduced into an outrider compound expressed with the formula I and light is activated. A fragrance outrider compound by this invention can be advantageously prepared by two sorts of methods. As for these methods, both use alpha-hydroxy-ketone as a starting material. The latter compound brominates a fragrance ketone compound which corresponds to the scheme I as shown, and, subsequently processes it with sodium formate, and it is manufactured by subsequently hydrolyzing. : [0029]



スキーム I

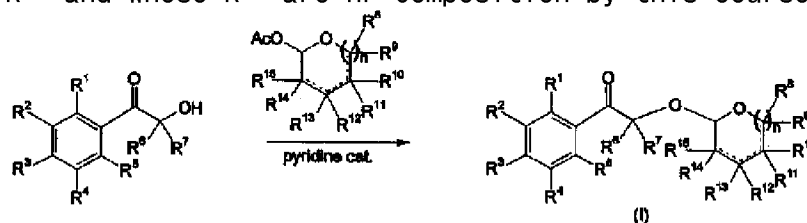
[0030] When based on a primary method, alpha-hydroxy-ketone intermediate is made to react to annular vinyl ether under an acid condition, and an outrider compound expressed with the desired formula I is made to generate. This annular vinyl ether compound is obtained by acetylation which ranks second to it, and heating elimination of acetic acid, after returning from corresponding lactone to lactol. For this method, either R^{14} or R^{15} needs to be H. The composition concerned is illustrated to the scheme II. :



スキーム II

[0031] When based on the second method, alpha-hydroxy-ketone is made to react to the

above-mentioned acetic acid lactol under basic conditions slightly. This method is suitable for especially lactone both R^{14} and whose R^{15} are H. Composition by this course



is illustrated to the scheme III. : スキームIII

[0032]A desirable outrider compound of this invention is a compound $n=0$ and whose R^{10} are the aliphatic series residue which has one to 15 carbon atoms, R^{11} to whose R^{15} is H and which emits lactone expressed by the formula III. The most desirable outrider compound emits lactone derived from gamma-hydroxyfatty acid which has four to 14 carbon atoms.

[0033]A substituent of one is the aliphatic series residue which has one to 15 carbon atoms among $n=0$ and R^{11} to R^{15} , and a compound whose others are H is included by other desirable outrider compounds. The most desirable compound emits lactone which is R^{15} in which this residue has one to ten carbon atoms.

[0034]To other desirable outrider compounds, among $n=0$ and R^{10} to R^{15} , a substituent beyond it is the aliphatic series residue which has 15 pieces from the carbon atom 1, and two forks include a compound whose others are H. The most desirable compound is aliphatic series residue in which R^{10} to R^{11} has one to ten carbon atoms.

[0035]It is $n=0$ at other desirable outrider compounds, and residue beyond two or it of R^{10} to R^{15} is the residue which has 15 pieces from the carbon atom 1, And a compound which forms the above-mentioned ring which may be replaced by 1 or two or more aliphatic series residue which are united, are 1 or two or more ring-like rings, and have ten pieces from the carbon atom 1 is included. The most desirable compound is spiro cyclic structure which R^{10} to R^{11} is united, forms a ring-like ring, and is replaced by more than one or it of aliphatic series residue in which it has ten pieces from the carbon atom 1 further.

[0036]Other desirable outrider compounds of this invention are compounds $n=1$ and whose R^8 are the aliphatic series residue which has one to 15 carbon atoms, R^9 to whose R^{15} is H and which emit lactone expressed with the formula III. The most desirable outrider compound emits lactone derived from delta-hydroxyfatty acid which has five to 14 carbon atoms.

[0037]To other desirable outrider compounds, among $n=1$ and R^8 to R^{15} , a substituent beyond it is the aliphatic series residue which has 15 pieces from the carbon atom 1, and two forks include a compound whose others are H. The most desirable compounds are 4,4,6-trimethyl tetrahydropyran 2-one and 5-butyl-5-ethyl-tetrahydropyran 2-one.

[0038]Other desirable outrider compounds are $n=1$, and at least two substituents of R^8 to R^{15} are the residue which has 15 pieces from the carbon atom 1, And a compound which forms the above-mentioned ring which may be arbitrarily replaced more by 1 or two or more aliphatic series residue which are united, are 1 or two or more ring-like rings, and have one to ten carbon atoms is included. The most desirable compound

FUOREKKUSU (Florex, registered trademark) (6- or 7-ethylidene octahydro 5,8-methano [2H]-1-benzopyran 2-one) [Firmenich S.A., Switzerland], RAKUTOSUKATON (Lactoscatone,

registered trademark) (the hexahydro 3,5,5-trimethyl 3,8a-ethano [8] [aH]-1-benzopyran 2 [3H] one) [DRAGOCO Gerberding&Co. AG, They are Germany] (Dragoco), a coumarin, dihydrocoumarin [Givaudan Roure(International) SA, Vernier, and Switzerland], and an octahydro coumarin.

[0039] Other desirable outrider compounds include a compound either [at least / whose] basis R^6 or R^7 is H. The most desirable outrider compound is a compound which are R^6 and $R^7=H$. When these outrider compounds cleave, a fragrance ketone compound expressed with the formula II is emitted, and the above-mentioned ketone in this case is aryl methyl ketone. Other desirable outrider compounds are R^6 and $R^7=H$, and $R^1 - R^5$ independently, A compound showing hydrogen, $-NO_2$, straight-chain-shape, or branched chain-like $C_1 - C_6$ alkyl, alkenyl, alkynyl and $C_1 - C_4$ ARUKOKISHI is included. The most desirable compound is a compound which emits fragrance ketone expressed with the formula II, The above-mentioned fragrance ketone 1-phenyl-ethanone, 2,4-dimethylphenyl ethanone, 1-[4-(1,1-dimethylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-ethanone, 1-(4-tert-butyl-3,5-dinitro 2,6-dimethyl)-Ethanone and 1-(4-methoxyphenyl)- It is the above-mentioned compound chosen from ethanone.

[0040] R^1 , R^2 and R^2 , R^3 and R^3 , R^4 and R^4 , and R^5 become together, and other desirable outrider compounds form aliphatic series and/or an aromatic ring of 1 or 2. The ring concerned may contain C_1 which is not replaced [substitution or] - C_4 alkyl, alkenyl, and alkynyl residue, and may contain one piece or two oxygen atoms or more. The most desirable compound is a compound which emits a fragrance ketone compound expressed with the formula II, The fragrance ketone compound concerned is 1-(2-naphthalenyl)-Ethanone, 4-acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethyl- Indang, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 3',5',5',6',8',8'-hexamethyl 2-naphthalenyl)-Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 3',5',5',8', and 8'-pentamethyl 2-naphthalenyl)-Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 3'-ethyl-5',5',8', and 8'-tetramethyl 2-naphthalenyl)-Ethanone, 1-(2,3-dihydro-1',1',2',3',3',6'-hexamethyl 1H-indene-5-yl)-Ethanone, 1-[2,3-dihydro-1',1',2',6'-tetramethyl 3-(1-methylethyl)-1H-indene-5-yl]-ethanone, 5-acetyl-1,1,2,3,3-pentamethyl Indang, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 2-naphthalenyl)- It is the above-mentioned compound chosen from ethanone.

[0041] From providing a fragrance lactone compound expressed with a fragrance ketone compound and the formula III which it will cleave if a compound expressed with the formula I is exposed to light, and are expressed with the formula II. These compounds enable development of useful consumer products which have enhanced aroma physical properties, especially the comfortable fragrance maintained over a long period of time. Therefore, it is related with this invention using again all of compounds that are expressed with the formula I as an outrider compound of a fragrance compound. In all the products in which fixed discharge over a period when said fragrance compound was extended is desired, a fragrance outrider compound by this invention can be used. Therefore, these outrider compounds are useful in functional perfume especially in a product exposed to sunlight during use or after use.

[0042] In an energy fragrance, an industrial commodity, company products, household articles, and a care article for individuals, the compound by this invention can play a role of a fragrance outrider compound in functional perfume and energy perfume manufacture. A detergent, a window cleaner, a hard surface cleaner, all the cleaners for the purposes, and a furniture polishing article of all kinds are among an industrial commodity, company products, and home cleaning supplies which can add the fragrance outrider compound concerned. These products can be a fluid, a solid, for example,

powder, or a tablet. If cloth and the surface which were processed with a product containing a fragrance outrider compound by this invention are exposed to light as compared with a case where it is washed by conventional cleaner, they will emit fresh and pure fragrance over a long period of time far. Even after saving cloth or textiles washed with such a detergent several weeks in a dark place, for example, a wardrobe, they emit a fragrance compound.

[0043]An outrider compound by this invention is useful for a use of a body care article of all kinds again. a product used as especially an object — a hair care product, for example, a shampoo, a conditioner, hair spray, and a skin care article, for example, cosmetics, — and [especially] it is a product for suntan prevention. It is for said example to illustrate and, of course, is not what is restricted. A perfume and colons are included by product of many others which can add an outrider compound by this invention at soap, for bath and gel for showers, a deodorant, and a pan. An outrider compound by this invention can be used alone, or can be used for a person skilled in the art combining a perfume component of publicly known another kind, a solvent, or an auxiliary agent. Such an ingredient, for example "Perfume and flavor chemicals" ("Perfume and FlavorChemicals"), S. It is indicated to Arctander Ed. and Vol.I & II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, USA, and 1994, Oil refinement (essential oil) of a fragrance compound of nature or the synthetic origin and natural produce is included.

[0044]Quantity of an outrider compound expressed with the formula I blended with said various kinds of products changes within large limits. It depends for this quantity on character of a fragrance compound emitted, character of a product in which the outrider compound concerned is added, and the desired fragrance grant effect. When using an outrider compound by this invention, mixing with perfume preparation auxiliary ingredients, a solvent, or an auxiliary agent, this amount used changes again according to auxiliary ingredients in the appointed constituent. Typical concentration is 0.01 to 5% of the weight of a level of a product.

[0045]

[Example]The following nonrestrictive example explains the mode of this invention further. :bromo-acetonaphthone which obtained the following chemicals from the source of market supply, A bromo-acetanisole, sodium formate, diisobutyl aluminum hydroxide (solution in hexane), JASUMO lactone (Jasmolactone, registered trademark), peach Pure (Peach Pure, registered trademark), methyl Lighton (Methyl Laitone, registered trademark), an acetic anhydride, triethylamine, pyridine, trifluoroacetic acid. alpha-bromo-FIKUSORAIDO was prepared from FIKUSORAIDO (Fixolide) (registered trademark) according to Org. Synth. Coll. by R. M. Cowper and L. H. Davidson, Vol. II, 1943, and 480-481. NMR: The numerical value of coupling constant J is shown by the hertz (Hz).

[0046]General manufacturing method aqueous ethanol of the preparation 1.

hydroxyacetophenone compound of an example 1 annular phenacyl acetal compound (85%) Heating flowing back of the suspension of the corresponding bromo-acetophenone (0.05mmol) and sodium formate (17 g, 0.25 mol, 5 Eq) in 150 ml was carried out until a reaction was completed (TLC). The great portion of ethanol was evaporated and this mixture was made to distribute to MTBE (80 ml) and water (70 ml). This organic phase was separated and, subsequently it washed by saturation NaHCO_3 solution and brine. After removing the solvent by decompression and drying it on MgSO_4 , the crude product was acquired as a solid. It was acquired by making this output ***** from ethanol.

[0047]2-hydroxy- 1 -(4-methoxy-phenyl)- It might be followed by the ethanone general approach.

Melting point: 104–105 **.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : 3.48 (t.): 1H and J 4 4.82 (d and 2H.); J 4; 6.95–7.0 (m, 2H); 7.85–7.95 (m, 2H). IR: (ν_{max} , cm^{-1} , neatness) 3415 m, 2929w, 1672s, and 1603s. MS [m/z (EI)]: 166 (M^+ , 4), 155 (100), and 77 (28). [0048] It might be followed by the 1-(3,5,5,6,8,8-hexamethyl 5',6',7',8'-tetrahydro naphthalene-2-yl)-2-hydroxy-ethanone general approach.

Melting point: 81–82 **.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : 1.0 (d, 3H, J 6.8); 1.08 (s, 3H); 1.26 (s, 3H); 1.31 (s, 3H); 1.33 (s, 3H); 1.41 (dd, 1H, J 13.2, 2.4); 1.63 (dd, 1H, J 13.2 and 13.2 1.8–1.95 (m.); 1H; 2.54; (s, 3H) 4.76. (s, 2H); 7.26; (s, 1H). 7.57 (s, 1H). IR: (ν_{max} , cm^{-1} , neatness) 3447w, 2963 m, 2911 m, 1675s, and 1607w. MS [m/z (EI)]: 274 (M^+ , 3) and 243 (100). [0049] It might be followed by the 2-hydroxy-1-naphthalene 2-yl-ethanone general approach.

Melting point: 114–115 **.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : 3.59 (t.): 1H and J 4.4 5.02 (d.); 2H, J 4.4; 7.55–7.7. (m, 2H); 7.85–8.0 (m.) 4H; 8.43. (s, 1H) IR: (ν_{max} , cm^{-1} , neatness) 3428 m, 3391 m, 3051w, 2931w, 1680s, and 1627m. MS [m/z (EI)]: 186 (M^+ , 12), 155 (75), 127 (100), 40 (26), 28 (41). [0050] 2. The general preparing method lactol of a lactol compound cools the suspension (0.1 mol) of lactone in: toluene (150 ml) obtained by reduction of corresponding lactone to -78 ** (CO_2 / acetone), It processed with the solution (the inside of hexane, about 1 M or 110 ml, 0.11 mol, 1.1 Eq) of DIBAL-H. Methanol (85 ml) was slowly added after ending reaction, and the reaction mixture was warmed to the room temperature. Next, the solution (30% solution) of a potassium sodium tartrate [Rochelle's (Rochelle's) salt] is added, and a mixture is stirred for 45 minutes. Then, the phase concerned was separated well. The aqueous phase was extracted by MTBE, the doubled organic layer was washed by the potassium sodium tartrate (Rochelle's salt) (30% solution), and it dried on MgSO_4 . Distillation under decompression refined the rough product obtained after removal of a solvent, and the colorless oil-like thing was obtained. [0051] By an 8-methyl-1-oxa spiro[4.5] decan-2-ol general approach, it is methyl. It obtained from Lighton (Methyl Laitone, registered trademark) as a mixture (ratio 1:4) of diastereomer.

Boiling point $_{0.06\text{Torr}}$: 72–73 ** $^1\text{H-NMR}$ (400.) MHz, CDCl_3 : 0.8–1.05 (m, 2H); 0.88 (d, 3H, J 6.4); 1.2–1.55 (m, 4H); 1.6–1.75 (m, 2H); 1.8–2.1 (m, 5H); 3.67 (s, 0.2H) 3.83 (s.); 0.8H; 5.50. (m, 1H) IR. (ν_{max} , neatness, and cm^{-1}): 3400mbr, 2925s, and 2855 m, 1774w. MS [m/z (EI)]: (170.) M^+ , 1), 152 (47), 113 (39), 108 (28), 96 (25), 95 (100), 93 (31), 81 (70), 79 (29), 70 (22), 67 (46), 55 (46), 53 (20), 41 (37), 39 (27). [0052] It is a peach by a petit roux tetrahydro franc 2-ol general approach to 5-. It obtained from it being pure (Peach Pure, registered trademark) as a mixture (ratio 2:3) of diastereomer.

Boiling point $_{0.07\text{Torr}}$: 96–98 ** $^1\text{H-NMR}$ (400.) MHz, CDCl_3 : 0.88 (t, 3H, J 6.8); 1.2–1.5 (m, 11H); 1.5–1.65 (m, 1H); 1.65–1.8 (m, 1H); 1.8–1.9 (m, 1H); 1.9–2.0 (m, 1H); 2.0–2.17 (m, 1H); 2.98 (J d, 0.4H) 2.43.07 (d and 0.6H.); J 2.4 3.95–4.02 (m.); 0.4H 4.15–4.25

(m.); 0.6H 5.45–5.5 (m.); 0.4H; 5.52–5.6. (m, 0.6H) IR : (ν_{\max} , neatness, and cm^{-1})

3405mbr, 2926s, 2856 m, and 1780w. MS [m/z (EI)] : 185 ($M^+ - H$, 1), 87 (100), 69 (41), 55 (22), 43 (30), 41 (27). [0053]6 –(penta-3-enyl)– With the general approach except distillation of tetrahydro pyrane-2-yl last, it obtained from JASUMO lactone (Jasmolactone, registered trademark) as a mixture (ratio 35:65) of diastereomer.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : 1.1–1.25. (m, 0.35H); 1.25–1.4. (m, 0.65H); 1.4–1.75. (m, 7H); 1.75–1.9 (m.) 2 H); 2.0–2.2 (m, 2H); 2.3–2.37 (m, 0.65H); 2.42–2.5 (m, 0.35H); 2.9 (s, 0.35H); 3.37–3.45 (m, 0.65H); 3.52 (s.) 0.65H; 3.9–4.0; (m, 0.35H) . 4.69 (d, 0.65H, J 9.2); . 5.3 (s, 0.35H); 5.35–5.5. (m, 2H) IR : (ν_{\max} , neatness, and cm^{-1}) 3394mbr, 2936 m,

2857 m, and 1719m. MS [m/z (EI)] : 170 (M^+ , 1), (152 $M - H_2$) 0, 23), 98 (36), 95 (21), 83 (22), 81 (48), 79 (25), 69 (23), 68 (26), 67 (40), 56 (24), 55 (100), 41 (41) and 39 (26).

[0054]3. The cold (0 **) solution of the lactol (50 millimol) in the general preparing method dichloromethane (75 ml) of acetylation lactol was processed by an acetic anhydride (9.5 ml, 100 millimol, 2 Eq) and triethylamine (13.9 ml, 100 millimol, 2 Eq). The mixture was poured out into chilled water after stirring at the room temperature overnight, and the separated aqueous phase was extracted by MTBE. The doubled organic layer was washed by water and brine, and it dried on MgSO_4 . The colorless oil-like thing was obtained by removal of the solvent, and it was used without the further refining.

[0055]Acetic acid 8-methyl-1-oxa spiro[4.5] deca-2-yl It might be followed by the ester general approach.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : 0.9–1.05 (m, 2H); 0.89 (d, 3H, J 6.4); 1.3–1.45 (m, 2H); 1.45–1.6 (m, 2H); 1.7–1.95 (m, 5H); 2.0–2.2 (m, 2H); 2.02 (s.); 3H 6.24 (J d, 1H); 4.4. IR ν_{\max} and neatness. cm^{-1} : 2928 m and 2857 m, 1740 s. MS [m/z (EI)] : . (212.) M^+ , 1), 152 (53), 108 (28), 96 (24), 95 (100), 93 (31), 81 (70), 79 (28), 70 (22), 67 (41), 55 (34), 45 (23), 43 (36), 41 (31), 39 (24). [0056]Acetic acid 5 – Petit roux tetrahydro franc

2-yl By the ester general approach, it was obtained as a mixture (ratio: 45:55) of diastereomer.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : 0.88 (t, 3H, J 6.6); 1.2–1.8 (m, 14H); 1.9–2.2 (m, 2H); 2.03 (s, 1.35H); 2.04 (s, 1.65H); 4.02–4.12 (m, 0.45H); 4.17–4.22 (.); m and 0.55H 6.23 (m.); 0.45H; 6.28. (m, 0.55H) IR. (ν_{\max} , neatness, and cm^{-1}) : . 2927 m, 2856 m, and 1780 m, 1742 s. MS [m/z (EI)] : . (228.) M^+ , 1), 168 (35), 84 (54), 83 (59), 82 (37), 81 (26), 71 (33), 70 (54), 69 (100), 68 (23), 67 (26), 57 (48), and 56 (34), 55 (67), 43 (39), 41 (67), 39 (28), 29 (24). [0057]Acetic acid 6-penta-3-enyl tetrahydro pyrane-2-yl It was obtained as a mixture (comparatively 1:1) of diastereomer by the ester general approach.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : 1.15–1.3 (m, 1H); 1.4–1.7 (m, 8H); 1.75–1.85 (m, 1H); 1.85–1.95 (m, 1H); 2.0–2.15 (m, 1H); 2.1 (s, 3H); 2.3–2.37 (m.) 0.5H; 2.4–2.5; (m, 0.5H). 3.47–3.55 (m, 1H); 5.35–5.5. (m, 2H); 5.63. (m, 1H) IR. (ν_{\max} , neatness, and cm^{-1}) : . 2940w and 1743m. MS [m/z (EI)] :]212 (.) M^+ , 1), 95 (24), 81 (55), 79 (27), 68 (26), 67 (41), 57 (28), 55 (100), 53 (20), 45 (20), 43 (42), 41 (40), and 39 (32), 29 (25).

[0058]4. : which obtained general adjustment method annular vinyl ether of annular vinyl ether by the pyrolysis — the solution in toluene (100 ml) of an acetyl derivative (50 millimol) under atmospheric pressure usually, It was dropped through the heat (260 **) erection Pyrex (Pyrex, registered trademark) tube (32 cm in length, and 2 cm in

diameter) filled up with the Pyrex (Pyrex, registered trademark) Raschig ring (5 mm in height, and 3 mm in diameter). Reaction solutions were collected in the cold flask (CO₂ / acetone), and it washed by a NaHCO₃ saturated water solution and brine. Distillation refined the rough product after the desiccation on MgSO₄, and removal of a solvent.

[0059]The 8-methyl-1-oxa spiro[4.5] dec-2-ene general approach could be followed.

Boiling point _{0.1Torr}:50 ** (Kugelrohr)

¹H-NMR (400 MHz.) CDCl₃:. 0.90 (d, 3H, J 6.8); 0.95–1.1 (m, 2H); 1.25–1.65 (m, 5H);

1.65–1.85 (m, 4H); 4.75 (m, 1H); 6.25 (m, 1H). IR (nu —) [_{max} and] Neatness and cm⁻¹:

2927 s, 2855 m, 1743 m, and 1621m. MS. [m/z (.) EI):]152 (.) M⁺, 54), 108 (30), 96 (26), 95 (100), 93 (33), 81 (76), 79 (30), 70 (23), 67 (44), 55 (35), 53 (20), 41 (31), and 39 (26). [0060]2 – Petit roux 2,3-dihydro-franc boiling point _{12mbar}:90–91 **¹H-NMR:(400

MHz, CDCl₃) 0.88 (t, 3H, J 8); 1.2–1.45 (m, 10H);1.5–1.6 (m, 1H ; 1.65–1.75; (m, 1H).

2.2–2.3 (m, 1H); 2.65–2.72. (m, 1H); 4.47–4.55 (m.) 1H; 4.84; (m, 1H) 6.26. (m, 1H) . IR (nu —) [_{max} and] Neatness and cm⁻¹: 2926 s, 2856 m, 1731w, and 1619m. MS. [m/z (.)

EI):]168 (.) M⁺, 37), 84 (53), 83 (60), 82 (36), 81 (23), 71 (32), 70 (54), 69 (100), 68 (25), 67 (28), 57 (59), 56 (41), and 55 (84), 54 (23) and 43 (51) and 42 (22) and 41 (95) and 39 (40) and 29 (36) and 27 (23). [0061]2-penta- 3-enyl 3,4-dihydro-2H-Piran boiling point _{0.1Torr}:50–60 ** (Kugelrohr)

¹H-NMR (400 MHz.) CDCl₃: 1.45–1.75. (m, 6H); 1.77–1.9 (m.) 1H; 1.9–2.0; (m, 1H). 2.0–2.2 (m, 3H); 3.75–3.82. (m, 1H); 4.62–4.7 (m.) 1H; 5.35–5.52; (m, 2H). (d, 1H, J 8) 6.36

. IR. (nu_{max}, neatness, and cm⁻¹) : . 3060w, 2920 m, and 2851w, 1650 m. MS [m/z (EI)] : .

(152 M⁺, 15), 95 (25), 81 (55), 79 (28), 68 (26), 67 (41), 57 (28), 55 (100), 53 (20), 41 (38), 39 (32), 29 (23).) [0062]The general manufacturing method method A of an annular

phenacyl acetal compound (fragrance outrider compound) : 5. To the suspension of the hydroxy-acetophenone (10 millimol) in toluene (10 ml). Annular vinyl ether (2 Eq) was added and, subsequently trifluoroacetic acid (2 or three drops, about 0.01 Eq) was added. This mixture was heated at 50 **. When the reaction was completed, it dilutes with MTBE and, subsequently to the inside of saturation NaHCO₃ (solution), poured for (TLC, 2 – 3 hours). The aqueous phase was separated, it extracted by MTBE, the collected organic layers were washed by brine, and, subsequently it was made to dry on MgSO₄.

Chromatography (SiO₂, EtOAc/hexane) refined the crude product acquired after evaporation of a solvent, and a desired output was acquired as colorlessness – a light yellow oily matter.

[0063]Method B: The acetyl derivative (5 millimol) and pyridine (3–4 drops, 0.1 Eq) which were derived to the suspension of the hydroxy-acetophenone (10 millimol) in toluene (10 ml) from fragrance lactone were added. Heating flowing back of this mixture was carried out overnight. Subsequently, the aqueous phase which was poured out and separated into saturation NaHCO₃ solution was extracted by MTBE. The collected organic layers were washed by brine and, subsequently it was made to dry on MgSO₄.

Chromatography (SiO₂, EtOAc/hexane) refined the crude product acquired after evaporation of a solvent, and a desired output was acquired as colorlessness – a light yellow oily matter.

[0064] 1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-hexamethyl 5, 6, 7, 8-tetrahydro naphthalene-2-yl)-2-(8-methyl-1-oxa spiro[4.5] deca- 2-yloxy)-ethanone (1)

It obtained as a disengageable mixture (ratio 6:1) of diastereomer by the method A.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : The main diastereomer :. 0.88 (d, 3H, J 6.8); 0.95-1.02 (m, 2H); 0.99 (d, 3H, J 6.8); 1.06 (s, 3H); 1.25 (s, 3H); 1.30 (s, 3H); 1.32 (s, 3H); 1.35-1.8 (m, 9H); 1.8-1.95 (m, 3H); 2.0-2.1 (m, 1H); 2.13-2.22 (m, 1H) 2.48; (s, 3H) 4.72; (m, 2H) 5.21; (m, 1H) 7.20; (s, 1H) 7.54 (s, 1H). Subdiastereomer 0.9 (d, 3H, J 6.8); 0.9-1.02 (m, 2H); 0.99 (d, 3H, J 6.8); 1.07 (s, 3H); 1.27 (m, 3H); 1.32 (s, 3H); 1.35-1.8 (s, 3H); 1.25-1.8 (m, 9H); 1.82-2.0 (m, 3H); 2.0-2.2 (m, 2H); 2.54 (s, 3H); 4.67-4.8 (m, 2H); 5.38 (dd, 1H, J 4.8, 1.2; 7.21; (s, 1H) 7.56. (s, 1H) IR : (ν_{max} , neatness, and cm^{-1}) 2960 m, 2925 m, 1681 m, 1607w, and 1544w. UV [λ (epsilon), CH_2Cl_2 , nm]: 217 (18273), 258 (10652). MS [m/z (EI)]: 426 (M^+ , 1), 258 (20), 244 (25), 243 (100), 153 (96), 152 (38), 135 (84), 81 (24), 69 (24), 67 (25), 55 (22), 43 (22), 41 (25).

[0065] 2-(5 - petit roux tetrahydro franc 2-yloxy)-1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-hexamethyl 5, 6, 7, 8-tetrahydro naphthalene-2-yl) ethanone (2)

It obtained as a disengageable mixture (ratio 1:1) of diastereomer by the method A.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : The first diastereomer 0.87 (t, 3H, J 7.2); 0.99 (d, 3H, J 6.8); 1.06 (s, 3H); 1.26 (s, 3H); 1.31 (s, 3H); 1.32 (s, 3H); 1.2-1.5 (m, 12H); 1.55-1.7 (m, 2H); 1.8-1.95 (m, 2H); 2.0-2.15 (m, 3H); 2.48 (s, 3H); 3.9-4.0 (m, 1H); 4.65-4.75 (m, 2H); 5.25; (m, 1H) 7.2; (s, 1H) 7.56 (s, 1H). The second diastereomer 0.87 (t, 3H, J 7.2); 0.99 (d, 3H, J 6.8); 1.06 (s, 3H); 1.26 (s, 3H); 1.31 (s, 3H); 1.32 (s, 3H); 1.2-1.5 (m, 12H); 1.55-1.7 (m, 2H); 1.8-2.05 (m, 4H); 2.48 (s, 3H); 4.0-4.1 (m, 1H); 4.65-4.8 (m, 2H); 5.2 (m, 1H) 7.21 (s, 1H); 7.55. (s, 1H) IR : (ν_{max} , neatness, and cm^{-1}) 2957 m, 2926s, 2856 m, 1684 m, 1608w, and 1545w. UV [λ (epsilon), CH_2Cl_2 , nm]: 217 (14652), 258 (8060). MS [m/z (EI)]: 442 (M^+) and 258 (19) and 244 (30), 243 (100), and 169 (27) and 95 (39) and 81 (20) and 69 (27). [0066] 2-(5 - petit roux tetrahydro franc 2-yloxy)-1-naphthalene-2-yl-ethanone (3)

By the method A, it obtained as a disengageable mixture (ratio 3:2) of diastereomer.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : The main diastereomer :. 0.87 (t, 3H, J 6.8); 1.2-1.35 (m, 10H); 1.35-1.5 (m, 2H); 1.5-1.6 (m, 1H); 2.05-2.17 (m, 3H); 3.87 (s, 3H); 3.95-4.05 (m, 1H) 4.91 (J d, 1H); 16.8; 5.01; (d, 1H, J 16.8) 5.30; (dd, 1H, J 4.6, 1.4) 7.52-7.65; (m, 2H) 7.85-8.05 (m, 4H); 8.47 (s, 1H). Subdiastereomer :. 0.85 (t, 3H, J 7); 1.2-1.5 (m, 10H); 1.55-1.7 (m, 2H); 1.7-1.82 (m, 1H); 1.95-2.05 (m, 2H); 2.17-2.25 (m, 1H); 4.0-4.1 (m, 1H) 4.90 (d and 1H.); J 16.45.03 (d and 1H.); J 16.4; 5.25; (m, 1H). 7.52-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.47 (s, 1H) IR : (ν_{max} , neatness, and cm^{-1}) 2926 s, 2855 m, 1697s, 1628 m, and 1597w. UV [λ (epsilon), CH_2Cl_2 , nm]: 250 (54627), 284 (10571). MS [m/z (EI)]: 354 (1), 170 (57), 169 (46), 155 (31), 151 (21), 141 (22), 127 (36), 109 (29), 95 (100), 83 (25), 81 (46), 69 (M^+) (31) and 67 (35) and 57 (24) and 55 (33) and 43 (30) and 41 (33). [0067] 2-(5 - petit roux tetrahydro franc 2-yloxy)-1-(4-methoxy-phenyl)-ethanone (4)

By the method B, it obtained as a disengageable mixture (comparatively 1:1) of diastereomer.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz.) CDCl_3 : The first diastereomer :. 0.88 (t, 3H, J 7); 1.2-1.35 (m, 10H); 1.35-1.47 (m, 2H); 1.5-1.57 (m, 1H); 2.0-2.15 (m, 3H); 3.87 (s, 3H); 3.95-4.02 (m,

^1H ; 4.73; (d, 1H, J 16.4) 4.83; (d, 1H, J 16.4) 5.25; (m, 1H) 6.91–6.95 (m, 2H); 7.91–7.95 (m, 2H). The second diastereomer: 0.88 (t, 3H, J 7); 1.2–1.5 (m, 11H); 1.57–1.65 (m, 1H); 1.7–1.8 (m, 1H); 1.9–2.02 (m, 2H); 2.15–2.22 (m, 1H); 3.87 (s, 3H); 4.0–4.1; (m, 1H). 4.72 (d, 1H, J 16); 4.84 (d, 1H, J 16); (m, 1H) 5.19; 6.91–6.95. (m, 2H); 7.91–7.95. (m, 2H) IR: (ν_{max} , neatness, and cm^{-1}) 2927 m, 2855 m, 1777w, 1693 m, 1601s, and 1576m. UV [λ (epsilon), CH_2Cl_2 , nm]: 218 (5724) and 272. (8235) MS [m/z (EI)]: 334 (M^+), 169 (31) and 151 (26) and 150 (78) and 135 (71) and 109 (24), 95 (100), 81 (37), and 69 (22) and 67 (22) and 55 (20). [0068]1-(3,5,5,6,8,8-hexamethyl 5,6,7,8-tetrahydro naphthalene-2-yl)-2-(6-penta-3-enyl tetrahydro pyrane-2-yloxy)-ethanone (5) By the method A, it obtained as a mixture of diastereomer.

^1H -NMR (400 MHz.) CDCl_3 : Main diastereomer 0.99 (d, 3H, J 6.8); 1.07 (s, 3H); 1.26 (s, 3H); 1.31 (s, 3H); 1.33 (s, 3H); 1.37–1.7 (m, 11H); 1.8–2.: 2 (m, 5H); 2.19 (s, 3H); 3.7–3.8 (m, 1H); 4.73 (s, 2H); 4.97 (m, 1H); 5.34–5.5 (m, 2H); 7.22 (s, 1H); 7.57 (s.) 1H. IR: (ν_{max} , neatness, and cm^{-1}) 2934 s, 1698 m, and 1608w. UV [λ (epsilon), CH_2Cl_2 , nm]: 213 (15336) and 258. (8487) MS [m/z (EI)]: 426 (M^+ , 1), 243 (100), and 153 (18) and 135 (43) and 85 (33), 55 (25). [0069]1-(naphthalene-2-yl)-2-(6-penta-3-enyl tetrahydro pyrane-2-yloxy)-ethanone (6) By the method A, it obtained as a disengageable mixture (comparatively 19:1) of diastereomer.

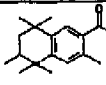
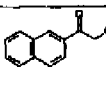
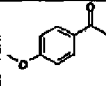
^1H -NMR (400 MHz.) CDCl_3 : The main diastereomer: 1.4–1.75 (m, 9H); 1.9–2.2 (m, 4H); 3.75–3.82 (m, 1H); 4.9–5.05 (m, 3H); 5.35–5.5 (m, 2H); 7.55–7.65 (m, 2H) 7.85–8.05 (four m); H); 8.47 (.) s, 1H. secondary diastereomer: 1.4–1.75 (m, 9H); 1.9–2.2 (m, 4H); 3.3–3.4 (m, 1H); 5.0–5.2 (m, 3H); 5.35–5.5 (m, 2H); 7.55–7.65 (m, 2H); 7.85–8.05 (m, 4H); 8.49. (s, 1H) IR: (ν_{max} , neatness, and cm^{-1}) 2936 m, 1697 s–1628m, and 1596w. UV [λ (epsilon), CH_2Cl_2 and nm] 338 (M^+ , 4), 186 (22), 170 (100), 155 (7): 250 (45352) and 285. (8887) MS [m/z (EI)]: 9) and 153 (37), 141 (26), and 135 (83), 127 (64) and 109 (32) and 107 (27) and 96 (24) and 93 (37) and 85 (69) and 81 (31) and 79 (30) and 69 (43) and 67 (40) and 57 (26) and 55 (70) and 41 (21). [0070]On the cotton towel after depositing the solution (typical concentration of outrider compound (I): 0.05% – 0.1%g/v) in the photolysis organic solvent (preferably ethanol) of annular phenacyl acetal compound (I) in example 2 solution, or phenacyl acetal compound (I), The light emission examination was done as explained by the following example 3. Within the borosilicate glass device [Pyrex (Pyrex)] (registered trademark), as the window for an exposure was restricted mainly to UVA and the UVB spectrum of sunlight by the solution concerned, it irradiated it with the mercury-vapor lamp (150W). This alcohol solution was irradiated for 1 hour, the sample was extracted every 15 minutes to it, and the grade of the photolysis was analyzed to it.

[0071]Existence of aryl ketone (II) after carrying out a photolysis in an analysis solution, and lactone (III) was measured using GC retention time. The sample (0.2microl) was poured in, without diluting further (column pouring). It is J & W Scientific DB-5 by a Phi ***** GC (Fisons-GC) 8000 series device. Capillary column (30 m) 0.32mm id, a 0.25-micrometer film, helium carrier gas, and the gas chromatography flame ionization detection method (GC-FID) using 85kPa were performed. This result is summarized in Table 1 and shown.

[0072]As opposed to the outrider compound derived from Oran jar coulisse TARUSU (Oranger

Crystals) (registered trademark) cleaving slowly fairly (drawing 1), The outrider compound derived from FIKUSORAIDO (Fixolide, registered trademark) cleft quickly, and the acetanisole outrider compound had even urgency further. The presumed half-life under the above-mentioned conditions was presumed from GC analysis (corresponding peak area). $t_{1/2}$ [acetanisole] = 7 to 8-minute $t_{1/2}$ [FIKUSORAIDO (registered trademark)] = 6 - 7 minute $t_{1/2}$ [Oran jar coulisse TARUSU (registered trademark)] = 30 to 35 minutes

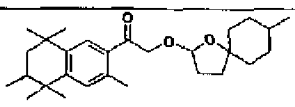
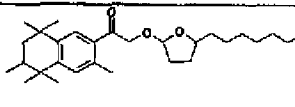
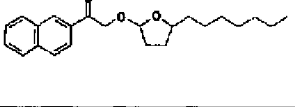
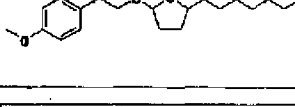
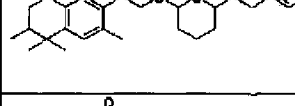

[0073]Table 1: Discharge of aryl ketone compound (II) from annular phenacyl acetal compound (I) in solution at the time of irradiating with mercury-vapor lamp, and lactone

	構 造 (I)	フラグランス 目標		UV- テスト*
		アリール ケトン (II)	ラクトン (III)	
1		フィクソライド (登録商標)	ピーチ ピュア (登録商標)	+++
2		オランジャー クリスタルス (登録商標)	ピーチ ピュア (登録商標)	+
3		アセトアニソール	ピーチ ピュア (登録商標)	+++

compound (III) * 0:開裂なし, +:ゆっくりと開裂, ++:中程度の開裂, +++:早い開裂

[0074]About 0.2% of annular phenacyl acetal (I) solution 1g in example 3 spray-test ethanol was uniformly sprayed on the Terry (Terry) towel (a white cotton towel, 25 cm x 25 cm, 45g). This is equivalent to 45-75microg / cotton g. This sprayed towel was dried at the dark odorless place. When it dries, for these towels Lighting [male rum ultra -**** Lux for suntan (Osram Ultra-Vitalux) (registered trademark), from 300W;50cm distance, it irradiated with this light the time of a for [several minutes] after for several seconds using] which has the effect of being about 6 to 7 times many as the effect of the natural sunlight of the daytime of the beach of midsummer. Before an exposure and after the exposure, it evaluated by the panel in which the perfumer became skillful. It judged before the exposure that this towel is no odor. The result after an exposure is summarized in Table 2, and is shown.

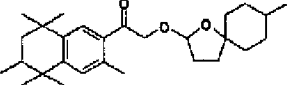
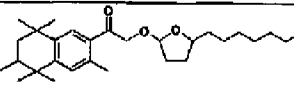
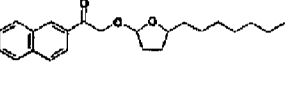
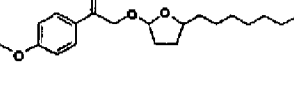
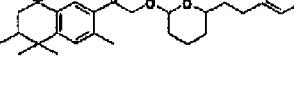
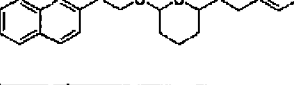
[0075]Table 2: Discharge of aryl ketone from annular phenacyl acetal compound on cloth irradiated by lighting for suntan, and lactone

	構 造	フラグランス 目標		全体的判定 *
		(認知) *		
		アリール ケトン (I I)	ラクトン (I I I)	
1		フィクソライド (登録商標) (++)	メチル レイトン (登録商標) (+)	+
2		フィクソライド (登録商標) (++)	ピーチ ピュア (登録商標) (++)	++
3		オランジャー クリスタルス (登録商標) (++)	ピーチ ピュア (登録商標) (++)	++
4		アセトアニソール (++)	ピーチ ピュア (登録商標) (++)	+++
5		フィクソライド (登録商標) (++)	ジャスモラクトン (登録商標) (+++)	+++
6		オランジャー クリスタルス (登録商標) (++)	ジャスモラクトン (登録商標) (++)	++

* 0 : 非常に弱い, + : 弱い, ++ : 中程度, +++ : 強い

[0076] Example 4 stability-test annular phenacyl acetal compound (I) was incubated in 37 ** for 24 hours in the aqueous buffer solution of pH 2.5, pH 7, and pH 9.5, and although it was stable in basicity and a neutral medium, it was found out under the acid condition that it is not so stable. This result is summarized in Table 3 and shown.

[0077] Table 3: Stability of phenacyl acetal compound (III) under different pH

	構 造	pH 2.5	pH 7	pH 9.5
1		安 定	安 定	安 定
2		安 定	安 定	安 定
3		不安定	安 定	安 定
4		不安定	安 定	安 定
5		安 定	安 定	安 定
6		不安定	安 定	安 定

[0078]

[Effect of the Invention] Under an alkali condition, the fragrance outrider compound expressed with the formula I has the outstanding character to be stable, and emits fragrance ketone and fragrance lactone by optical exposure. By this invention, the useful outstanding fragrance outrider compound was able to be provided in a various product, especially wash products.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-20783
(P2002-20783A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 1 B 9/00		C 1 1 B 9/00	X 4 C 0 3 7
C 0 7 D 307/20		C 0 7 D 307/20	4 C 0 6 2
307/94		307/94	4 H 0 5 9
309/12		309/12	

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-158193(P2001-158193)

(22) 出願日 平成13年5月28日 (2001.5.28)

(31) 優先権主張番号 0 0 1 1 1 9 8 1. 7

(32) 優先日 平成12年6月19日 (2000.6.19)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 500364631
ジボーダン ソシエテ アノニム
スイス国 ベルニエ - ジュネーブ, シ
ユマン ド ラ パルフェウムリ 5

(72) 発明者 マルクス ガウトシイ
スイス国 ツアインゲン、アム シュト
ウツ 27

(72) 発明者 カロリーヌ プレッシイ
フランス国 イーブル ル ボラン、ラ
グラール

(74) 代理人 100066692
弁理士 浅村 皓 (外3名)

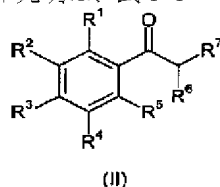
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレグランス先駆化合物

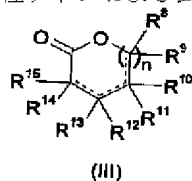
(57) 【要約】

【課題】 光により活性化され、開裂して、揮発性の芳香性ラクトン化合物または芳香性ケトン化合物を放出する、特にゆっくりと放出する、アルカリ性環境で安定であって、高度の永続性を備えた非揮発性フレグランス先駆化合物を提供すること。

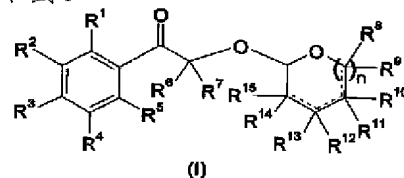
【解決手段】 本発明は、式 I I :



で表わされる芳香性ケトンおよび式 I I I :



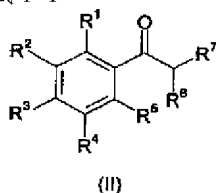
で表わされる芳香性ラクトンのフレグランス先駆化合物であって、式 I :



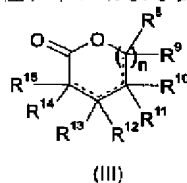
で表わされるフレグランス先駆化合物に関する (上記各式中、置換基はそれぞれ、請求項1に定義されておりである)。これらのフレグランス先駆化合物は、香料分野で、特に精香料及び機能性の香料に有用である。

【特許請求の範囲】

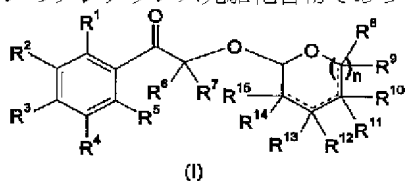
【請求項1】 式 I I :



で表わされる芳香性ケトンおよび式 I I I :



(炭素原子を20個以上は含まない) で表わされる芳香性ラクトンのフレグランス先駆化合物であって、式 I



(点線は、環状アセタール中の一又は二の任意の二重結合を表す) で表わされるフレグランス先駆化合物(上記各式において、

R¹〜R⁵は独立して、H、−NO₂、直鎖状または分枝鎖状C₁〜C₆−アルキル、C₁〜C₆−アルケニル、C₁〜C₆−アルキニルまたはC₁〜C₄−アルコキシを表わし、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴およびR⁴とR⁵とは一体になって、1個または2個の脂肪族または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は任意により直鎖状または分枝鎖状C₁〜C₄−アルキル、C₁〜C₄−アルケニルまたはC₁〜C₄−アルキニル残基を含有していてもよく、また上記環および残基は、1個または2個以上の酸素原子を含有していてもよく、R⁶およびR⁷は独立して、H、直鎖状または分枝鎖状C₁〜C₆−アルキル、C₁〜C₆−アルケニルまたはC₁〜C₆−アルキニルであり、またR⁸またはR⁷は、R¹またはR⁵のいずれかとともに、任意により脂肪族残基により置換されていてもよい炭素環状環を形成していてもよく、

nは0または1であり、

R⁸からR¹⁵は独立して、H、分枝鎖状または直鎖状C₁〜C₁₅−アルキル、C₁〜C₁₅−アルケニル、C₁〜C₁₅−アルキニルまたはC₁〜C₄−アルコキシであって、それらは一体となって一または二以上の脂肪族または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は任意に分枝鎖状または直鎖状のC₁〜C₁₀−アルキル、C₁〜C₁₀−アルケニル、C₁〜C₁₀−アルキニル残基を含んでいてもよく、かつ、上記環は一または二以上の酸素原子を含んでいてもよい)。【請求項2】 n=0であり、残基R¹¹からR¹⁵が1から15個の炭素原子を有する脂肪族残基であり、他はHである、請求項1に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。【請求項3】 n=0、R¹⁰が1から15個の炭素原子を有する脂肪族残基であり、R¹¹からR¹⁵がHである、請求項1または2に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。【請求項4】 n=0、残基R¹⁰からR¹⁵の二つまたはそれ以上が1から15の炭素原子を有する脂肪族残基であり、他がHである、請求項1〜3のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。【請求項5】 n=0であり、R¹⁰およびR¹¹が1から10個の炭素原子を有する脂肪族残基である、請求項1から4のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。【請求項6】 n=0であり、残基R¹⁰からR¹⁵のうち少なくとも二つが1から15個の炭素原子を有する残基であり、一体となって、任意により1から10個の炭素原子を有する一又は二以上の脂肪族残基により置換されていてもよい炭素環状環を一個又は二個以上形成する、請求項1から5のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。【請求項7】 n=0であり、R¹⁰およびR¹¹が1から15個の炭素原子を有する残基であり、一体となって、1から10個の炭素原子を有する一又は二以上の脂肪族残基によりさらに置換されていてもよい環を形成する、請求項1から6のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。【請求項8】 n=1であり、残基R⁸からR¹⁵のうち一又は二以上が1から15個の炭素原子を有する脂肪族残基であり、他がHである、請求項1から7のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。【請求項9】 n=1であり、R⁸が1から15個の炭素原子を有する脂肪族残基であり、R⁹からR¹⁵がHである、請求項1から8のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。【請求項10】 n=1であり、残基R⁸からR¹⁵のうち少なくとも二つが、1から15個の炭素原子を有する脂肪族残基であり、他の残基がHである、請求項1から9のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。【請求項11】 n=1であり、残基R⁸からR¹⁵のうち少なくとも二つが、1から15個の炭素原子を有する残基であり、一体となって、任意により1から10個の炭素原子を有する脂肪族残基一又は二以上で置換されていてもよい炭素環状環を一又は二以上形成する、請求項

1から10のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。

【請求項12】 残基 R^6 および R^7 の少なくとも一方がHである、請求項1から11のいずれか一項に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項13】 残基 R^6 および R^7 が、Hである、請求項1から12のいずれか一項に記載のフレグランス先駆化合物。

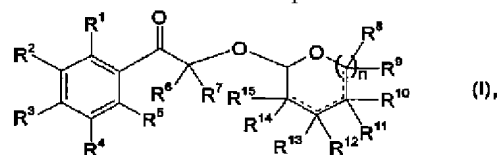
【請求項14】 残基 R^6 および R^7 がHであり、および $R^1 \sim R^5$ が独立して、H、 $-\text{NO}_2$ 、直鎖状または分枝鎖状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキニルまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコキシを表わす、請求項1から13のいずれか一項に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項15】 式I Iで表わされる芳香性ケトンが、1-フェニル-エタノン、2, 4-ジメチルフェニル-エタノン、1-[4-(1, 1-ジメチルエチル)-2, 6-ジメチルフェニル]-エタノン、1-(4-tert-ブチル-3, 5-ジニトロ-2, 6-ジメチル)-エタノンおよび1-(4-メトキシフェニル)-エタノンから選択される、請求項1から14のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物。

【請求項16】 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 および R^4 と R^5 とが一体になって、任意により置換または未置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキニル残基を含有していてもよく、また1個または2個以上の酸素原子を含有していてもよい、一又は二の脂肪族または芳香族環を形成している、請求項1から15のいずれか一項に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項17】 式I Iで表わされる芳香性ケトンが、1-(2-ナフタレニル)-エタノン、4-アセチル-6-tert-ブチル-1, 1-ジメチル-インダン、1-(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-3', 5', 5', 6', 8', 8'-ヘキサメチル-2-ナフタレニル)-エタノン、1-(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-3', 5', 5', 8', 8'-ペンタメチル-2-ナフタレニル)-エタノン、1-(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-3'-エチル-5', 5', 8', 8'-テトラメチル-2-ナフタレニル)-エタノン、1-(2, 3-ジヒドロ-1', 1', 2', 3', 3', 6'-ヘキサメチル-1H-インデン-5-イル)-エタノン、1-[2, 3-ジヒドロ-1', 1', 2', 6'-テトラメチル-3-(1-メチルエチル)-1H-インデン-5-イル]-エタノン、5-アセチル-1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチル-インダン、1-(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフタレニル)-エタノンから選択される、請求項1から16のいずれか一項に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項18】 式I



(点線は、環状アセタール環中の一又は二の二重結合を示す)で表わされる化合物(式中、

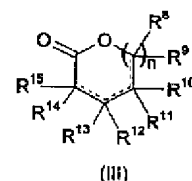
$R^1 \sim R^5$ は独立して、H、 $-\text{NO}_2$ 、直鎖状または分枝鎖状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキニルまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコキシを表わし、

R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 および R^4 と R^5 とは一体になって、1個または2個の脂肪族または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は任意により置換または未置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルケニルまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキニル残基を含有していてもよく、また1個または2個以上の酸素原子を含有していてもよく、

R^6 および R^7 は独立して、H、直鎖状または分枝鎖状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルケニルまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキニルであり、また R^6 または R^7 は、 R^1 または R^5 とともに、置換または未置換の炭素環状環を形成していてもよく、nは0または1であり、

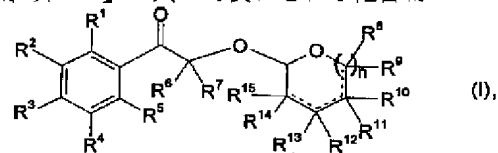
R^8 から R^{15} は独立してH、分枝鎖または直鎖状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ -アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ -アルキニル、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコキシであって、これらは一体となって1個または2個以上の脂肪族、または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は任意により分枝鎖または直鎖状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルケニル、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキニル残基を含有していてもよく、また上記環および残基は一又は二以上の酸素原子を含有していてもよく、

かつ、式I I I



のラク톤は20個より多くの炭素原子を有しない)。

【請求項19】 式Iで表わされる化合物：

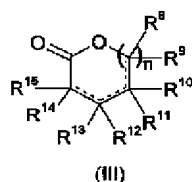


式中、

アセタールの環は飽和であり、

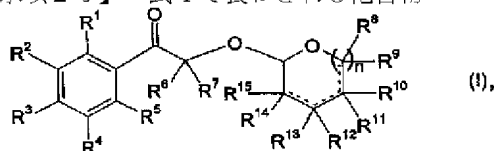
$R^1 \sim R^5$ は独立して、H、 $-\text{NO}_2$ 、直鎖状または分枝鎖状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルケニル、 C_1

$\sim C_6$ -アルキニルまたは $C_1 \sim C_4$ -アルコキシを表わし、
 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 および R^4 と R^5 とは一体になって、1個または2個の脂肪族または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は任意により置換または未置換の $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルケニルまたは $C_1 \sim C_4$ -アルキニル残基を有していてもよく、また1個または2個以上の酸素原子を含有していてもよく、
 R^6 および R^7 は独立して、H、直鎖状または分枝鎖状 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルケニルまたは $C_1 \sim C_6$ -アルキニルであり、また R^6 または R^7 は、 R^1 または R^5 とともに、置換または未置換の炭素環状環を形成していてもよく、
 n は0であり、
 R^8 から R^{15} は独立してH、分枝鎖または直鎖状の $C_1 \sim C_{15}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{15}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{15}$ -アルキニル、または $C_1 \sim C_4$ -アルコキシであって、これらは一体となって一つの脂肪族、または芳香族環を形成していてもよく、この環は任意により分枝鎖または直鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルケニル、または $C_1 \sim C_{10}$ -アルキニル残基を含有していてもよく、また上記環および残基は一又は二以上の酸素原子を含有していてもよく、
 かつ、式 I I I



のラク톤は20個より多くの炭素原子を有しない。

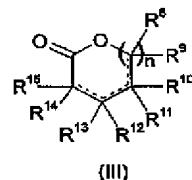
【請求項20】 式Iで表わされる化合物：



式中、

アセタールの環は飽和であり、
 $R^1 \sim R^5$ は独立して、H、 $-NO_2$ 、直鎖状または分枝鎖状 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_6$ -アルキニルまたは $C_1 \sim C_4$ -アルコキシを表わし、
 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 および R^4 と R^5 とは一体になって、1個または2個の脂肪族または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は任意により置換または未置換の $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルケニルまたは $C_1 \sim C_4$ -アルキニル残基を含有していてもよく、また1個または2個以上の酸素原子を含有していてもよく、

く、
 R^6 および R^7 は独立して、H、直鎖状または分枝鎖状 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルケニルまたは $C_1 \sim C_6$ -アルキニルであり、また R^6 または R^7 は、 R^1 または R^5 とともに、置換または未置換の炭素環状環を形成していてもよく、
 n は1であり、
 R^8 から R^{15} は独立してH、分枝鎖または直鎖状の $C_1 \sim C_{15}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{15}$ -アルケニル、または $C_1 \sim C_4$ -アルコキシであって、これらは一体となって一個または2個以上の脂肪族、または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は任意により分枝鎖または直鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルケニル、または $C_1 \sim C_{10}$ -アルキニル残基を含有していてもよく、また上記環および残基は一又は二以上の酸素原子を含有していてもよく、
 かつ、
 R^8 から R^{15} のすべてがHである化合物又は、
 R^{10} から R^{15} のすべてがHであり、 R^8 が C_6 であり R^9 がHであるかまたは R^9 が C_6 であり R^8 がHである化合物を除くことを条件とし、
 かつ、式 I I I



のラク톤は20個より多くの炭素原子を有しない。

30 【請求項21】 請求項1から17のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物を含有する、香り付けした製品。

【請求項22】 洗濯組成物、掃除製品、ボディケア製品または個人用ケア製品である、請求項21に記載の式Iのフレグランス先駆化合物を含有する、香り付けした製品。

【請求項23】 洗濯組成物、掃除製品、ボディケア製品または個人用ケア製品としての、請求項1から17のいずれか一項に記載の式Iのフレグランス先駆化合物を含有する香り付けした製品の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、芳香性ケトンおよび芳香性ラク톤のフレグランス先駆化合物に関する。

【0002】

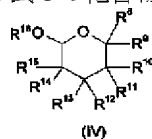
【従来の技術】 消費者製品に対する香気 (odors) の付与に現在用いられている基本的戦略は、フレグランスを製品中に直接に配合する方法である。しかしながら、この戦略には、数種の欠点がある。フレグランス物質は、過度に揮発性、および／または過度に溶解性であり、従

って製造期間中、貯蔵中、および使用中にフレグランスの消失が生じる。多くのフレグランス物質はまた、経過時間にわたり不安定である。これはまた、貯蔵期間中の消失をもたらす。かなり多くの消費者製品において、フレグランスは時間の経過に従いゆっくりと放出されることが望ましい。揮発性の減少、安定性の改良、および徐放性の付与に対する寄与のため、シクロデキストリンを用いる包接複合体およびマイクロカプセル封入が使用されていた。しかしながら、これらの方法は、多くの理由でしばしば成功しない。さらに、シクロデキストリンは高価すぎる。

【0003】従って、1種の芳香性化合物または2種以上の芳香性化合物を制御された様相で送達することができ、所望の香気を延長された期間にわたり維持することができるフレグランス放出系を提供することが望まれている。感覚器官刺激性化合物、特にフレーバー、フレグランスおよび遮蔽剤を送達する先駆化合物は、E P - A

0 9 3 6 2 1 1に記載されている。この送達系は、光および／または紫外線照射にさらされると、1種または2種以上の香気を発する化合物を放出する。この系を種々の消費者製品に使用すると、放出された芳香性化合物（1種または2種以上）の延長された期間にわたる認知が導かれる。W O 9 9 / 6 0 9 9 0は、光にさらされると、芳香性アルコール化合物、アルデヒド化合物またはケトン化合物を放出するフレグランス先駆化合物を開示している。これらのフレグランス先駆化合物を含有する香料組成物は、洗剤、布地柔軟剤、家庭用品、ヘアケア製品などの種々の消費者製品に使用することができる。大衆に受け入れられる香気を有する多くの芳香性化合物は、ラクトン化合物であり。フレグランス組成物中、これらのラクトンは香料のフルーティーな面を付与する役割を果たす。そのようなラクトン化合物はアルカリ性環境下に急速に加水分解し、これによりその芳香特性を失い、その結果香料のフルーティーな面も失われる。従って、これらは洗濯製品、特に洗剤において、その使用が制限される。

【0004】一定の式 I の化合物は公知である。式 I V



(IV)

の環状アセタールであって、 R^8 から R^{15} のすべてが H であり、 R^{16} が有機アルコールの残基である上記環状アセタールはアルコールの保護基として機能する (Green e, T.W.; Wuts, P.G.M. 著、「有機合成における保護基 (Protective Groups in Organic Synthesis, 第2版; John Wiley and Sons: ニューヨーク, 1991年, 第31 頁)。

【0005】 $n = 1$ 、 $R^8 = C_6$ 、そして R^1 から R^7 及び

10

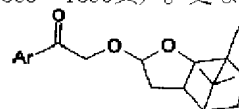
20

30

40

50

R^9 から $R^{15} = H$ である式 I の化合物は天然物の合成において中間体として使用されている (Dixon ら, Synlett, 1998年, 第1093~1095頁)。更なる化合物



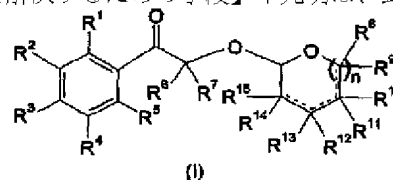
は、環状アセタールがキラル補助剤として使用されるジastereoselective還元において、基質として使用される (例えば, Noe ら, Angew. Chem. 1988, 100, 1431-1433)。しかしながら、上記引用文献はいずれも、上記化合物がフレグランス先駆化合物の特徴を有することを開示も示唆もしない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ性環境下、特に洗濯製品中で安定であるフレグランス先駆化合物を提供することにある。本発明の更なる目的は、揮発性の芳香性ラクトンの非揮発性先駆化合物を提供することにある。本発明の目的はまた、高度の永続性(substantivity)を備えたフレグランス先駆化合物を提供することにある。本発明のもう一つの目的は、光により活性化され、開裂するフレグランス先駆化合物を提供することにある。本発明の目的はまた、徐放性を備えたフレグランス先駆化合物を提供することにある。

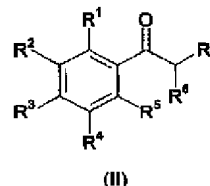
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、式 I



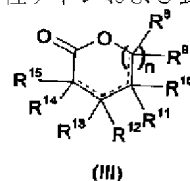
(I)

(点線は、環状アセタール中の一又は二の任意の二重結合を表す) で表わされるフレグランス先駆化合物に関するが、この化合物は、光、特に屋光にさらされると、式 I I :



(II)

で表わされる芳香性ケトンおよび式 I I I :



(III)

(炭素原子を20個より多く含まない) で表わされる芳

香性ラクトンを放出する。

【0008】上記各式において、 $R^1 \sim R^5$ は独立して、 H 、 $-NO_2$ 、直鎖状または分枝鎖状 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_6$ -アルキニルまたは $C_1 \sim C_4$ -アルコキシを表わし、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 および R^4 と R^5 とは一体になって、1個または2個の脂肪族または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は任意により直鎖状または分枝鎖状 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルケニルまたは $C_1 \sim C_4$ -アルキニル残基を有していてもよく、また上記環および残基は、1個または2個以上の酸素原子を含有していてもよく、 R^6 および R^7 は独立して、 H 、直鎖状または分枝鎖状 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルケニルまたは $C_1 \sim C_6$ -アルキニルであり、また R^6 または R^7 は、 R^1 または R^5 のいずれかとともに、任意により脂肪族残基により置換されていてもよい炭素環状環を形成していてもよく、 n は0または1であり、 R^8 から R^{15} は独立して、 H 、直鎖状または分枝鎖状 $C_1 \sim C_{15}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{15}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{15}$ -アルキニルまたは $C_1 \sim C_4$ -アルコキシであって、それらは一体となつて一または二以上の脂肪族または芳香族環を形成し、これらの環は任意に分枝鎖状または直鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルケニル、または $C_1 \sim C_{10}$ -アルキニル残基を含んでいてもよく、かつ、上記環は一または二以上の酸素原子を含んでいてもよい、そして、分枝炭素鎖は、多分枝鎖をも包含する。

【0009】本発明はまた、式Iで表わされる化合物に関する。式Iで表わされるフレグランス先駆化合物は、光にさらされると、揮発性の式IIで表わされる芳香性ラクトンおよび式IIIで表わされる芳香性ケトン放出する。本発明による先駆化合物は、アルカリ性環境で安定であり、また高度の永続性を示すことから、これらの化合物は、洗剤および洗濯用途に優れて適している。本発明によるフレグランス先駆化合物は、光、特に昼光*

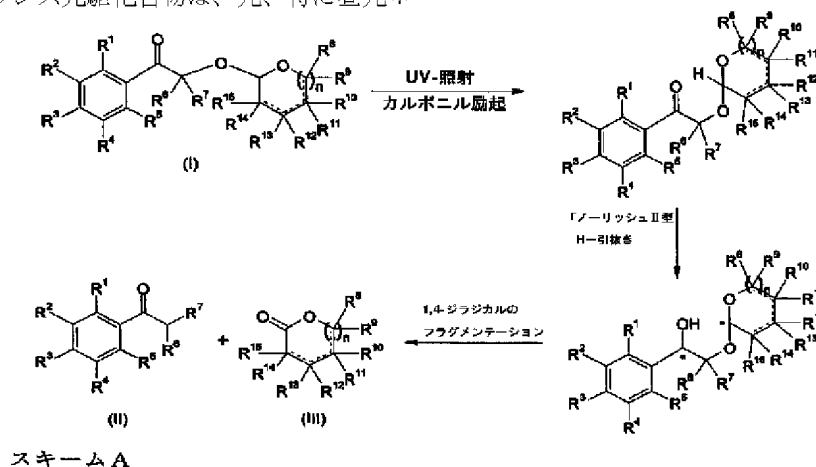
にさらされると、ゆっくりと開裂する。上記光からのエネルギーを吸収すると、そのフェナシルアセタールがノリッシュI型光反応を受け、式IIで表わされる芳香性ケトンおよび式IIIで表わされる芳香性ラクトンの放出をもたらす。

【0010】上記芳香性化合物の放出は、例えば通常の窓を通して侵入し、紫外線照射に特に富んでいない太陽光にさらされると生じる。明るい太陽光、特に屋外の太陽光にさらす場合、建物内部の室内光にさらされた場合よりも急速に、また大きい程度で、式IIで表わされる芳香性化合物および式IIIで表わされる芳香性化合物の放出が生じることは、言うまでもない。本発明による先駆化合物の開裂はまた、適当な照明器具、例えば日焼け用照明器具によっても、開始させることができる。

【0011】フェナシルグリコシド類がノリッシュI型光反応を受け、グルコノラクトン化合物および対応するアリールケトンを生成することは公知である(Bruncko va及びCrich著、Tetrahedron, 1995, 51, 11945~11952)。しかしながら、従来、このようなフェナシルアセタール化合物を芳香性ケトンおよび芳香性ラクトンを延長された期間にわたり放出することができるフレグランス先駆化合物として使用することは開示も、示唆もなされていない。

【0012】式Iで表わされるフレグランス先駆化合物の光反応には、第一段階における、ケト基による光の吸収、それに次ぐアセタールH原子の引抜、およびそれに引き続く、生成する1,4-ジラジカルの開裂を包含する(スキームA)。このフレグランス先駆化合物の芳香族残基は、ケト基の最大吸収値 λ_{max} に影響を及ぼすため、この光反応で重要な役割を果たす。従って、当該フレグランス先駆化合物の開裂性は、置換基 $R^1 \sim R^5$ を変えることによって修正することができる。

【0013】



【0014】式IIで表わされる芳香性アリールアルキルケトン化合物は、当業者に周知である。式IIで表わ

される芳香性ケトン化合物は、香料または香気付与物品の構成に有用な成分であるとして当業者に知られている

化合物である。非制限的例として、上記アリールアルキルケトン化合物には、アセトアニソール（1-（4-メトキシフェニル）-エタノン）[Givaudan Roure (International) SA, Vernier, スイス国]、アセトフェノン（1-フェニル-エタノン）[Haarmann & Reimer, GmbH, ドイツ国]、クリソライド(Crysolide)（登録商標）（4-アセチル-6-tert-ブチル-1, 1-ジメチル-インダン）[Givaudan Roure(International) SA, Vernier, スイス国]、ジメチルアセトフェノン（1-（2, 4-ジメチルフェニル）-エタノン）[Fluka AG, Buchs, スイス国]、フィクソライド(Fixolide)（登録商標）（1-（5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-3', 5', 5', 6', 8', 8'-ヘキサメチル-2-ナフタレニル）-エタノン）[Givaudan Roure(International) SA, Vernier, スイス国]、フロラントンT (Florantone T)（登録商標）（1-（5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフタレニル）-エタノン）[Takasago Perfumery Co., 日本国]、グラセノン 34 (Grassenone 34)（登録商標）（3-メチル-1-（4-メチルフェニル）-4-ヘキセン-1-オン）[Keemia Institute, Tallin, USSR]、イソプロピルインダノン（2-（1-メチルエチル）-インダノン）[Givaudan Roure(International) SA, Vernier, スイス国]、ラボナックス(Lavonax)（登録商標）（1-フェニル-4-ペンテン-1-オン）[International Flavors & Fragrances, 米国]、ムスク F (musk F)（5-アセチル-1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチル-インダン）[CNNP]、ムスク ケトン(Musk ketone)（登録商標）（4-tert-ブチル-3, 5-ジニトロ-2, 6-ジメチル-アセトフェノン）[Givaudan Roure(International) SA, Vernier, スイス国]、ノバライド(Novalide)（登録商標）（1, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1, 4, 6, 6, 8, 8-ヘキサメチル-インダセン-3（2H）-オン）[Givaudan Roure(International) SA, Vernier, スイス国]、オランジャー クリスタルス(Oranger Crystals)（登録商標）（1-（2-ナフタレニル）-エタノン）[Givaudan Roure(International) SA, Vernier, スイス国]、オリノックス(Orinox)（登録商標）（1-〔4-（1, 1-ジメチルエチル）-2, 6-ジメチルフェニル〕-エタノン）[Polak's Frutal Works BV, オランダ国]、ファントライド(Phantolide)（登録商標）（1-（2, 3-ジヒドロ-1, 1, 2, 3, 3, 6-ヘキサメチル-1H-インデン-5-イル）-エタノン）[Polak's Frutal Works BV, オランダ国]、プロピオフェノン（1-フェニル-プロパノン）[Haarmann & Reimer, GmbH, ドイツ国]、トラセオライド 100 (Traseolide 100)（登録商標）（1-〔2, 3-ジヒドロ-1, 1, 2, 6-テトラメチル-3-（1-メチルエチル-1H-インデン-5-イル）-エタノン〕[Quest International, オランダ国]、ベルノライド(Verno-

lide)（登録商標）（1-（5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-3', 5', 5', 8', 8'-ペンタメチル-2-ナフタレニル）-エタノン）[Givaudan Roure(International) SA, Vernier, スイス国]、ベルサライド(Versalide)（登録商標）（1-（5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-3'-エチル-5', 5', 8', 8'-テトラメチル-2-ナフタレニル）-エタノン）[Givaudan Roure(International) SA, Vernier, スイス国]、ビタライド(Vitalide)（登録商標）（1-（ヘキサヒドロジメチル-1H-ベンズインデニル）-エタノン）[Takasago Perfumery Co., 日本国]が包含される。

【0015】上記リストが具体例であって、本発明が式I Iで表わされる多くの別種の芳香性ケトン化合物に関連するものであることは、当業者にとって明白である。追加の式I Iで表わされる芳香性ケトン化合物には、例えば「香料およびフレーバー化学」（“Perfume and Flavor Chemicals”），S.Arctander Ed., Vol. I & II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, USA, 1994 およびK.Bauer, D.Garbe およびH.Surburg, Eds., 「慣用のフレグランスおよびフレーバー物質」（Common Fragrance and Flavor Materials）Wiley-VCH, 3版, Weinheim, 1997 に記載されている。

【0016】式I I Iで表わされる芳香性ラクトン化合物は、重要な種類の香料原材料を代表し、多くの構造上の変化を有する化合物を包含する。式I I Iで表わされる芳香性ラクトン化合物は、種々の果実の香気およびアロマに関与し、香料または香気付与物品の構成に有用な成分であることが知られている。以下のリストに、そのようなラクトン化合物を例として挙げる。

【0017】式I I Iで表わされるラクトン化合物の大部分は、 $n=0$ である γ -ラクトンである。それらは、 γ -ヒドロキシカルボン酸から誘導され、式I I Iのそのようなラクトン物の例には、 γ -バレロラクトン、 γ -オクタラクトン、プルノリド(Prunolide, 登録商標)（ γ -ノナラクトン）[Givaudan Roure (International) SA, Vernier, スイス国]、 γ -デカラクトン、ピーチピュア(Peach Pure, 登録商標)（ γ -ウンデカラクトン）[Givaudan Roure (International) SA, Vernier, スイス国]、 γ -ドデカラクトン、5-（3Z-ヘキセニル）-ジヒドロ-2（3H）-フラノンおよび5-（1, 5-ジメチル-4-ヘキセニル）-ジヒドロ-2（3H）-フラノン等が包含される。

【0018】 $n=0$ である式I I Iの $\alpha-1$ 置換 γ -ラクトンは、例えば、2-ヘプチルブチロラクトンおよび2-ヘキシルブチロラクトンである。

【0019】 $n=0$ である式I I Iの2置換 γ -ラクトンは、例えば、シス-ジャスモン(Jasmone, 登録商標) [5-（3Z-ヘキセニル）-ジヒドロ-5-メチル-2（3H）-フラノン] [Bedoukian社, 米国]、ラクトジヤスモン(Lactojasmone, 登録商標)（5-ヘキシル-

ジヒドロ-5-メチル-2 (3H) -フランオン [Haarmann & Reimer GmbH、ドイツ国]、ウイスキー ラクトン

[Fontarome Chemical社、米国]、4-メチル-5-ペンチル-ジヒドロ-2 (3H) -フランオン、および3-アセチル-5-ブチル-ジヒドロ-2 (3H) -フランオンである。

【0020】 $n=0$ である式I I Iの2置換スピロ-2環式 γ -ラクトンは例えば、ライトン (Laitone、登録商標) {8-(1-メチルエチル)-1-オキサスピロ [4.5] -デカン-2-オン} [Givaudan Roure (International) SA、Vernier、スイス国]、エチルライトン (Ethyl Laitone、登録商標) {8-エチル-1-オキサスピロ [4.5] -デカン-2-オン} [Givaudan Roure (International) SA、Vernier、スイス国]、およびメチルライトン (Methyl Laitone、登録商標) {8-メチル-1-オキサスピロ [4.5] -デカン-2-オン} [Givaudan Roure (International) SA、Vernier、スイス国] である。

【0021】式I I Iで表されるラクトン化合物の他の重要な種は、 $n=1$ である δ -ラクトンである。これらは δ -ヒドロキシカルボン酸から誘導され、そのような式I I Iのラクトンの例には、 δ -ヘキサラクトン、デルターヘプタラクトン、 δ -オクタラクトン、 δ -ノナラクトン、 δ -デカラクトン、 δ -ウンデカラクトン、 δ -ドデカラクトンおよび δ -テトラデカラクトンである。さらなる例には、ジャスモラクトン {6-(3E-ペンテニル)-テトラヒドロ [2H] ピラン-2-オン} [Firmenich S.A.、スイス国]、ジャスモラクトンエクストラC {6-(3Z-ヘキセニル)-テトラヒドロ [2H] ピラン-2-オン} [Bedoukian社、米国] および6-(2Z-ペンテニル)-テトラヒドロ [2H] ピラン-2-オンが含まれる。

【0022】式I I Iの多置換単環式ラクトンは、 $n=1$ である δ -ラクトンである。式I I Iのそのようなラクトンは、例えば、4, 4, 6-トリメチルテトラヒドロピラン-2-オンおよび5-ブチル-5-エチル-テトラヒドロピラン-2-オンである。

【0023】式I I Iの多置換多環式ラクトンは、 $n=1$ である δ -ラクトンである。式I I Iのそのようなラクトンは例えば、フロレックス (Florex、登録商標) {6-または7-エチリデンオクタヒドロ-5, 8-メタノ [2H] -1-ベンゾピラン-2-オン} [Firmenich S. A.、スイス国]、ラクトスカトン (Lactoscatone、登録商標) {ヘキサヒドロ-3, 5, 5-トリメチル-3, 8a-エタノ [8aH] -1-ベンゾピラン-2 [3H] オン} [DRAGOCO Gerberding & Co. AG、ドイツ国] (Dragoco)、クマリン、ジヒドロクマリン [Givaudan Roure (International) SA、Vernier、スイス国]、およびオクタヒドロクマリンである。

【0024】心地よい臭気を有する、上記式I I Iのラクトンの幾つかはむしろ揮発性である。これは、典型的なフルーディーな臭気を放つ、脂肪族鎖により置換され

た低分子量のラクトンについて特に尚更あてはまる。

【0025】本発明によるフレグランス先駆化合物は、非揮発性であるか、または僅かに揮発性であるに過ぎない。式I I Iで表わされる芳香性ケトン化合物および式I I Iで表わされる芳香性ラクトン化合物は、光、特に日光にさらされた場合にのみ放出される。この光化学的分解は、数日および数週間にわたり認知できる量の芳香性化合物を提供する。この期間は、中でも、施用される先駆化合物の量または濃度、光にさらされる期間、その強度およびその波長に依存する。式I I Iで表わされる芳香性ラクトン化合物は、特にアルカリ性製品 (例えば洗剤) 中で、ヒドロキシ脂肪酸塩への加水分解を受け、それは高い水溶性を示し、洗い/クリーニング工程においてかなりの程度洗い落とされる。これは、香料、特にフルーディーノートの相当の損失となる。

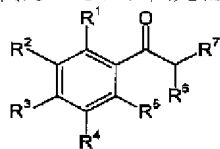
【0026】現在の消費者は、性能に基づくばかりでなく、また香気に基づいて、或る製品を選択する。前記から、種々のフレグランスアコードをアルカリ性pHを有する製品に導入するためのシステムが望まれていることは明白である。本発明によるフレグランス先駆化合物は、これらの化合物が非揮発性であるか、または僅かに揮発性であるに過ぎず、またアルカリ性および中性pHを有する消費者製品中で化学的に安定であるという利点を有する。粉末洗剤に添加された式I I Iで表わされる先駆化合物は、貯蔵期間中、粉末洗剤中で安定である。洗いサイクル (アルカリ性pH) およびすすぎサイクル (中性pH) の期間中、この先駆化合物は布地表面上に沈着される。式I I Iで表わされる芳香性ケトン化合物および式I I Iで表わされる芳香性ラクトン化合物の放出が開始されるのは、この布地が光にさらされた場合にのみ、例えば太陽の下で並べて乾燥されている期間中、だけである。

【0027】上記したように、式I I Iで表わされるラクトン化合物、特に脂肪族低分子量化合物は、むしろ揮発性化合物である。さらにまた、これらの化合物は水溶性であり、従って洗剤中に直接に導入された場合、洗い/すすぎサイクル期間中に或る程度失われる。式I I Iで表わされるフレグランス先駆化合物は、これらの化合物が相違する基質上で、特に布地上で良好な永続性を有するという利点を有する。さらにまた、これらの先駆化合物は非揮発性であるか、または僅かに揮発性であるに過ぎず、従って貯蔵期間中における消失は生じない。本発明による先駆化合物を用いることによって、低い永続性を有する式I I Iで表わされる高度に揮発性のラクトン化合物を、成功裏に施用し、長期間持続する心地よい香気を得ることができる。この揮発性ラクトン化合物は、式I I Iで表わされる先駆化合物を洗いサイクル中に布地上に施用した後、その場で生成される。

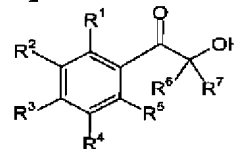
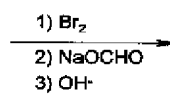
【0028】本発明による先駆化合物において、式I I Iで表わされる芳香性ケトン化合物から誘導される部分

15

は、3つの利点をもたらす：これは式Iで表わされる先駆化合物に安定性および永続性を導入し、光により活性化されると芳香性を示す。本発明によるフレグランス先駆化合物は、2種の方法により有利に調製することができる。これらの方法は両方ともに、出発物質として、*



スキーム I



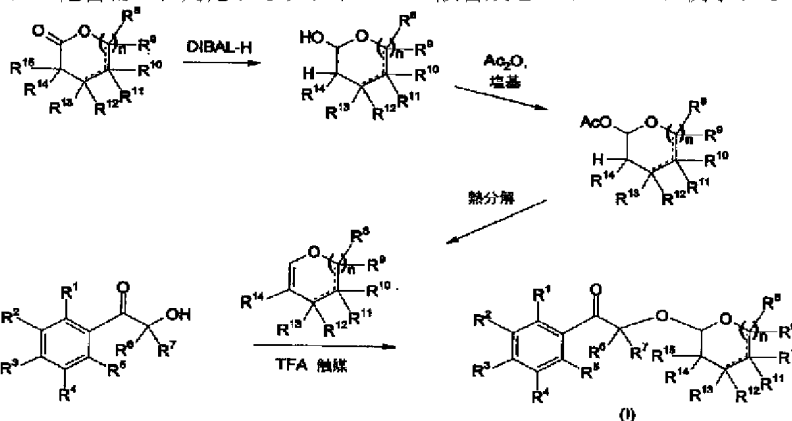
16

* α -ヒドロキシケトンを使用する。後者の化合物は、スキームIに示されているように、対応する芳香性ケトン化合物を臭素化し、次いでギ酸ナトリウムで処理し、次いで加水分解することにより製造される：

【0029】

【0030】第一の方法による場合、 α -ヒドロキシケトン中間体を、酸条件下に、環状ビニルエーテルと反応させ、所望の式Iで表わされる先駆化合物を生成させる。この環状ビニルエーテル化合物は、対応するラクト※

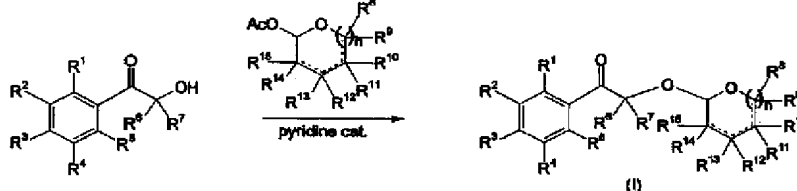
※ンから、ラクトールへの還元後、それに次ぐアセチル化及び酢酸の加熱脱離により得られる。この方法のためには、 R^{14} 又は R^{15} のいずれかがHである必要がある。当該合成をスキームIIに例示する：



スキームII

【0031】第二の方法による場合、 α -ヒドロキシケトン※を僅かに塩基性の条件下で前記の酢酸ラクトールと反応させる。この方法は、 R^{14} 及び R^{15} の両方がHで★

30★ないラクトンに特に適している。この経路による合成をスキームIIIに例示する：



スキームIII

【0032】本発明の好ましい先駆化合物は、 $n=0$ 、 R^{10} が1から15個の炭素原子を有する脂肪族残基であり、 R^{11} から R^{15} がHである、式Iにより表されるラクトンを放出する化合物である。最も好ましい先駆化合物は、4から14個の炭素原子を有する γ -ヒドロキシ脂肪酸から誘導されるラクトンを放出するものである。

【0033】他の好ましい先駆化合物には、 $n=0$ 、 R^{11} から R^{15} のうち一の置換基が1から15個の炭素原子を有する脂肪族残基であって、他がHである化合物が含まれる。最も好ましい化合物は、該残基が1から10

40 個の炭素原子を有する R^{15} であるラクトンを放出するものである。

【0034】他の好ましい先駆化合物には、 $n=0$ 、 R^{10} から R^{15} のうち二またはそれ以上の置換基が炭素原子1から15個を有する脂肪族残基であって、他がHである化合物を包含する。最も好ましい化合物は R^{10} から R^{11} が1から10個の炭素原子を有する脂肪族残基であるものである。

【0035】他の好ましい先駆化合物には、 $n=0$ であり、 R^{10} から R^{15} の二またはそれ以上の残基が炭素原子1から15個を有する残基であり、かつ一体となって

一又は二以上の炭素環状環であって、炭素原子1から10個を有する一又は二以上の脂肪族残基で置換されていてもよい上記環を形成する、化合物を包含する。最も好ましい化合物は R^{10} から R^{11} が一体となって炭素環状環を形成し、それがさらに炭素原子1から10個を有する脂肪族残基の一つ又はそれ以上により置換されている、スピロ環状構造である。

【0036】本発明の他の好ましい先駆化合物は、 $n=1$ 、 R^9 が1から15個の炭素原子を有する脂肪族残基であり、 R^9 から R^{15} がHである、式I I Iで表されるラクトンを放出する化合物である。最も好ましい先駆化合物は、5から14個の炭素原子を有する δ -ヒドロキシ脂肪酸から誘導されるラクトンを放出するものである。

【0037】他の好ましい先駆化合物には、 $n=1$ 、 R^9 から R^{15} のうち二またはそれ以上の置換基が炭素原子1から15個を有する脂肪族残基であって、他がHである化合物を包含する。最も好ましい化合物は、4,4,6-トリメチルテトラヒドロピラン-2-オン及び5-ブチル-5-エチル-テトラヒドロピラン-2-オンである。

【0038】他の好ましい先駆化合物は、 $n=1$ であり、 R^9 から R^{15} の少なくとも二つの置換基が炭素原子1から15個を有する残基であり、かつ一体となって一又は二以上の炭素環状環であって、1から10個の炭素原子を有する一又は二以上の脂肪族残基で任意により置換されていてもよい上記環を形成している、化合物を包含する。最も好ましい化合物はフロレックス (Florex、登録商標) (6-または7-エチリデンオクタヒドロ-5,8-メタノ [2H] -1-ベンゾピラン-2-オン) [Firmenich S.A.、スイス国]、ラクトスカトン (Lactoscato ne、登録商標) (ヘキサヒドロ-3,5,5-トリメチル-3,8a-エタノ [8a H] -1-ベンゾピラン-2 [3H] オン) [DRAGOCO Gerberding & Co. AG、ドイツ国]

(Dragoco)、クマリン、ジヒドロクマリン [Givaudan Roure (International) SA、Vernier、スイス国]、及びオクタヒドロクマリンである。

【0039】他の好ましい先駆化合物は、基 R^6 または R^7 の少なくとも一方がHである化合物を包含する。最も好ましい先駆化合物は、 R^6 および $R^7=H$ である化合物である。これらの先駆化合物は開裂すると、式I I Iで表わされる芳香性ケトン化合物を放出し、この場合の上記ケトンは、アリールメチルケトンである。他の好ましい先駆化合物は、 R^6 および $R^7=H$ であり、および $R^1 \sim R^5$ が独立して、水素、 $-NO_2$ 、直鎖状または分枝鎖状 $C_1 \sim C_6$ アルキル、アルケニル、アルキニル、および $C_1 \sim C_4$ アルコキシを表わす化合物を包含する。最も好ましい化合物は、式I I Iで表わされる芳香性ケトン

ジメチルフェニル] -エタノン、1-(4-tert-ブチル-3,5-ジニトロ-2,6-ジメチル) -エタノンおよび1-(4-メトキシフェニル) -エタノンから選択される上記化合物である。

【0040】他の好ましい先駆化合物は、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 が一緒になって、一又は二の脂肪族および/または芳香族環を形成する。当該環は、置換または未置換の $C_1 \sim C_4$ アルキル、アルケニル、アルキニル残基を含有していてもよく、また1個または2個以上の酸素原子を含有していてもよい。最も好ましい化合物は、式I I Iで表わされる芳香性ケトン化合物を放出する化合物であって、当該芳香性ケトン化合物が、1-(2-ナフタレニル) -エタノン、4-アセチル-6-tert-ブチル-1,1-ジメチル-インダン、1-(5,6,7,8-テトラヒドロ-3',5',5',6',8',8'-ヘキサメチル-2-ナフタレニル) -エタノン、1-(5,6,7,8-テトラヒドロ-3',5',5',8',8'-ペンタメチル-2-ナフタレニル) -エタノン、1-(5,6,7,8-テトラヒドロ-3'-エチル-5',5',8',8'-テトラメチル-2-ナフタレニル) -エタノン、1-(2,3-ジヒドロ-1',1',2',3',3',6'-ヘキサメチル-1H-インデン-5-イル) -エタノン、1-[2,3-ジヒドロ-1',1',2',6'-テトラメチル-3-(1-メチルエチル)-1H-インデン-5-イル] -エタノン、5-アセチル-1,1,2,3,3-ペンタメチル-インダン、1-(5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフタレニル) -エタノンから選択される、上記化合物である。

【0041】式I I Iで表わされる化合物は、光にさらされると開裂し、式I I Iで表わされる芳香性ケトン化合物および式I I Iで表わされる芳香性ラクトン化合物を提供することから、これらの化合物は増強された芳香物性、特に長期間にわたり持続する心地好い香気を有する有用な消費者製品の開発を可能にする。従って、本発明はまた、式I I Iで表わされる化合物の全部を、芳香性化合物の先駆化合物として使用することに関する。本発明によるフレグランス先駆化合物は、前記芳香性化合物の延長された期間にわたる一定の放出が望まれる製品の全てにおいて使用することができる。従って、これらの先駆化合物は、機能性香料において、施用中または施用後に太陽光にさらされる製品において特に有用である。

【0042】本発明による化合物は、機能性香料、及び精香料製造において、すなわち精フレグランス、工業製品、企業製品、家庭用品および個人向けケア用品において、フレグランス先駆化合物としての役割を果たすことができる。当該フレグランス先駆化合物を添加することができる工業製品、企業製品および家庭クリーニング用品には、全部の種類の洗剤、窓クリーナー、硬質表面ク

リーナー、全目的用クリーナーおよび家具磨き用品がある。これらの製品は、液体または固体、例えば粉末またはタブレットであることができる。本発明によるフレグランス先駆化合物を含有する製品で処理された布地および表面は、慣用のクリーナーにより洗浄された場合に比較して、光にさらされると、遙かに長期間にわたり新鮮で清浄な香気を発散する。このような洗剤で洗浄された布地または織物は、暗い場所、例えばワードローブ内に数週間保存した後でさえも、芳香性化合物を放出する。

【0043】本発明による先駆化合物はまた、全部の種類のボディケア用品の用途で有用である。特に対象となる製品は、ヘアケア製品、例えばシャンプー、コンディショナーおよびヘアスプレー、ならびにスキンケア用品、例えば化粧品、および特に日焼け防止用製品である。前記例が例示するためのものであって、制限するものではないことは勿論のことである。本発明による先駆化合物を添加することができる、多くのその他の製品には、石鹸、浴用およびシャワー用ゲル、デオドラントおよびさらに香水およびコロソニール類が含まれる。本発明による先駆化合物は、単独で使用するができ、または当業者に公知の別種の芳香成分、溶剤または助剤と組合わせて使用することができる。このような成分は、例えば「香料およびフレーバー化学製品」(“Perfume and Flavor Chemicals”), S. Arctander Ed., Vol. I & II, Alured Publishing Corporation, Carol Stream, USA, 1994に記載されており、天然又は合成起源のフレグランス化合物および天然産物の精油(エッセンシャルオイル)を包含する。

【0044】各種の前記製品に配合される式Iで表わされる先駆化合物の量は、広い範囲内で変化する。この量は、放出される芳香性化合物の性質、当該先駆化合物が添加される製品の性質、および所望の香気付与効果に依存する。本発明による先駆化合物を香料調合補助成分、溶剤または助剤と混合して使用する場合、この使用量はまた、指定の組成物中の補助成分に応じて変化する。典型的濃度は、製品の0.01~5重量%の水準である。

【0045】

【実施例】下記の非制限的な例は、本発明の態様をさらに説明するものである。次の化学製品は、市場供給源から入手した：プロモアセトナフトン、プロモアセトアニソール、ギ酸ナトリウム、水素化ジイソブチルアルミニウム(ヘキサン中の溶液)、ジャスモラクトン(Jasmolactone、登録商標)、ピーチ ピュア(Peach Pure、登録商標)、メチル ライトン(Methyl Laitone、登録商標)、無水酢酸、トリエチルアミン、ピリジン、トリフルオロ酢酸。 α -プロモアフィクソライドは、R. M. Cowper, L. H. DavidsonによるOrg. Synth. Coll., Vol. I I, 1943, 480~481に従い、フィクソライド(Fixolide)(登録商標)から調製した。

NMR: カプリング定数Jの数値は、ヘルツ(Hz)で

示されている。

【0046】例1

環状フェナシルアセタール化合物の調製

1. ヒドロキシアセトフェノン化合物の一般的製造方法
水性エタノール(85%, 150ml)中の対応するブromoアセトフェノン(0.05mmol)およびギ酸ナトリウム(17g, 0.25mol, 5当量)の懸濁液を、反応が完了するまで(TLC)、加熱還流させた。エタノールの大部分を蒸発させ、この混合物をMTBE(80ml)と水(70ml)とに分配させた。この有機相を分離し、次いで飽和NaHCO₃水溶液およびブラインで洗浄した。溶媒を減圧で除去し、MgSO₄上で乾燥させた後、粗製生成物を固形物として得た。この生成物をエタノールから再結晶させて得た。

【0047】2-ヒドロキシー1-(4-メトキシフェニル)-エタノン

一般的方法に従い得られた。

融点: 104~105℃。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 3.48 (t, 1H, J 4); 4.82 (d, 2H, J 4); 6.95-7.0 (m, 2H); 7.85-7.95 (m, 2H). IR (ν_{max} , cm⁻¹, ニート): 3415m, 2929w, 1672s, 1603s.

MS [m/z (EI)]: 166 (M⁺, 4), 155 (100), 77 (28).

【0048】1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5', 6', 7', 8'-テトラヒドロナフタレン-2-イル)-2-ヒドロキシーエタノン

一般的方法に従い得られた。

融点: 81~82℃。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1.0 (d, 3H, J 6.8); 1.08 (s, 3H); 1.26 (s, 3H); 1.31 (s, 3H); 1.33 (s, 3H); 1.41 (dd, 1H, J 13.2, 2.4); 1.63 (dd, 1H, J 13.2, 13.2); 1.8-1.95 (m, 1H); 2.54 (s, 3H); 4.76 (s, 2H); 7.26 (s, 1H); 7.57 (s, 1H).

IR (ν_{max} , cm⁻¹, ニート): 3447w, 2963m, 2911m, 1675s, 1607w.

MS [m/z (EI)]: 274 (M⁺, 3), 243 (100).

【0049】2-ヒドロキシー1-ナフタレン-2-イルエタノン

一般的方法に従い得られた。

融点: 114~115℃。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 3.59 (t, 1H, J 4.4); 5.02 (d, 2H, J 4.4); 7.55-7.7 (m, 2H); 7.85-8.0 (m, 4H); 8.43 (s, 1H).

IR (ν_{max} , cm⁻¹, ニート): 3428m, 3391m, 3051w, 2931w, 1680s, 1627m.

MS [m/z (EI)]: 186 (M⁺, 12), 155 (75), 127 (100), 40 (26), 28 (41).

【0050】2. ラクトール化合物の一般的調製方法
ラクトールは対応するラクトンの還元により得られた: トルエン(150ml)中のラクトンの懸濁液(0.1mol)を

-78℃まで冷却し(CO₂/アセトン)、DIBAL-Hの溶液(ヘキサン中、約1M、110ml、0.11モル、1.1当量)で処理した。反応終了後、メタノール(85ml)をゆっくりと加え、反応混合物を室温まで暖めた。次に、酒石酸ナトリウムカリウム[ロシェル(Rochelle's)の塩]の溶液(30%水溶液)を加え、混合物を45分間攪拌し、その後、当該相はよく分離した。水相をMTBEで抽出し、合わせた有機層を酒石酸ナトリウムカリウム(ロシェルの塩)(30%水溶液)で洗い、MgSO₄上で乾燥した。溶媒の除去後に得られた粗生成物を減圧下蒸留により精製し、無色のオイル状物を得た。

【0051】8-メチルー1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-オール
一般的方法により、メチル ライトン(Methyl Laiton e、登録商標)からジアステレオマーの混合物(比率1:4)として得た。

沸点_{0.06Torr}: 72~73℃

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): 0.8-1.05(m, 2H); 0.88(d, 3H, J 6.4); 1.2-1.55(m, 4H); 1.6-1.75(m, 2H); 1.8-2.1(m, 5H); 3.67(s, 0.2H); 3.83(s, 0.8H); 5.50(m, 1H).

IR(ν_{max} , ニート, cm⁻¹): 3400mbr, 2925s, 2855m, 1774w.

MS[m/z(EI)]: 170(M⁺, 1), 152(47), 113(39), 108(28), 96(25), 95(100), 93(31), 81(70), 79(29), 70(22), 67(46), 55(46), 53(20), 41(37), 39(27).

【0052】5-ヘプチルーテトラヒドロフラン-2-オール

一般的方法により、ピーチ ピュア(Peach Pure、登録商標)から、ジアステレオマーの混合物(比率2:3)として得た。

沸点_{0.07Torr}: 96~98℃

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): 0.88(t, 3H, J 6.8); 1.2-1.5(m, 11H); 1.5-1.65(m, 1H); 1.65-1.8(m, 1H); 1.8-1.9(m, 1H); 1.9-2.0(m, 1H); 2.0-2.17(m, 1H); 2.98(d, 0.4H, J 2.4); 3.07(d, 0.6H, J 2.4); 3.95-4.02(m, 0.4H); 4.15-4.25(m, 0.6H); 5.45-5.5(m, 0.4H); 5.52-5.6(m, 0.6H).

IR(ν_{max} , ニート, cm⁻¹): 3405mbr, 2926s, 2856m, 1780w.

MS[m/z(EI)]: 185(M⁺-H, 1), 87(100), 69(41), 55(22), 43(30), 41(27).

【0053】6-(ペンター3-エニル)-テトラヒドロピラン-2-オール

最終の蒸留を除いた一般的方法により、ジャスマラクトン(Jasmolactone、登録商標)から、ジアステレオマーの混合物(比率35:65)として得た。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): 1.1-1.25(m, 0.35H); 1.25-1.4(m, 0.65H); 1.4-1.75(m, 7H); 1.75-1.9(m, 2

H); 2.0-2.2(m, 2H); 2.3-2.37(m, 0.65H); 2.42-2.5(m, 0.35H); 2.9(s, 0.35H); 3.37-3.45(m, 0.65H); 3.52(s, 0.65H); 3.9-4.0(m, 0.35H); 4.69(d, 0.65H, J 9.2); 5.3(s, 0.35H); 5.35-5.5(m, 2H).

IR(ν_{max} , ニート, cm⁻¹): 3394mbr, 2936m, 2857m, 1719m.

MS[m/z(EI)]: 170(M⁺, 1), 152(M-H₂O, 23), 98(36), 95(21), 83(22), 81(48), 79(25), 69(23), 68(26), 67(40), 56(24), 55(100), 41(41), 39(26).

【0054】3. アセチル化ラクツールの一般的調製方法

ジクロロメタン(75ml)中のラクツール(50ミリモル)の冷(0℃)溶液を無水酢酸(9.5ml、100ミリモル、2当量)およびトリエチルアミン(13.9ml、100ミリモル、2当量)で処理した。室温で一晩攪拌後、混合物を冷水中に注ぎ、分離した水相をMTBEで抽出した。合わせた有機層を水およびブラインで洗い、MgSO₄上で乾燥した。溶媒の除去により、無色のオイル状物が得られ、それを更なる精製なしに使用した。

【0055】酢酸8-メチルー1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-イル エステル

一般的方法に従い得られた。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): 0.9-1.05(m, 2H); 0.89(d, 3H, J 6.4); 1.3-1.45(m, 2H); 1.45-1.6(m, 2H); 1.7-1.95(m, 5H); 2.0-2.2(m, 2H); 2.02(s, 3H); 6.24(d, 1H, J 4.4).

IR(ν_{max} , ニート, cm⁻¹): 2928m, 2857m, 1740s.

MS[m/z(EI)]: 212(M⁺, 1), 152(53), 108(28), 96(24), 95(100), 93(31), 81(70), 79(28), 70(22), 67(41), 55(34), 45(23), 43(36), 41(31), 39(24).

【0056】酢酸5-ヘプチルーテトラヒドロフラン-2-イル エステル

一般的方法により、ジアステレオマーの混合物(比率: 45:55)として得られた。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): 0.88(t, 3H, J 6.6); 1.2-1.8(m, 14H); 1.9-2.2(m, 2H); 2.03(s, 1.35H); 2.04(s, 1.65H); 4.02-4.12(m, 0.45H); 4.17-4.22(m, 0.55H); 6.23(m, 0.45H); 6.28(m, 0.55H).

IR(ν_{max} , ニート, cm⁻¹): 2927m, 2856m, 1780m, 1742s.

MS[m/z(EI)]: 228(M⁺, 1), 168(35), 84(54), 83(59), 82(37), 81(26), 71(33), 70(54), 69(100), 68(23), 67(26), 57(48), 56(34), 55(67), 43(39), 41(67), 39(28), 29(24).

【0057】酢酸6-ペンター3-エニルーテトラヒドロピラン-2-イル エステル

一般的方法によりジアステレオマーの混合物(割合1:1)として得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.15–1.3 (m, 1H); 1.4–1.7 (m, 8H); 1.75–1.85 (m, 1H); 1.85–1.95 (m, 1H); 2.0–2.15 (m, 1H); 2.1 (s, 3H); 2.3–2.37 (m, 0.5H); 2.4–2.5 (m, 0.5H); 3.47–3.55 (m, 1H); 5.35–5.5 (m, 2H); 5.63 (m, 1H).

IR (ν_{\max} , ニート, cm^{-1}): 2940w, 1743m.

MS [m/z (EI)]: 212 (M^+ , 1), 95 (24), 81 (55), 79 (27), 68 (26), 67 (41), 57 (28), 55 (100), 53 (20), 45 (20), 43 (42), 41 (40), 39 (32), 29 (25).

【0058】4. 環状ビニルエーテルの一般的調整方法
環状ビニルエーテルを熱分解により得た：アセチル誘導体 (50 ミリモル) のトルエン (100 ml) 中の溶液を、通常気圧のもとで、パイレックス (Pyrex、登録商標) ラシヒリング (高さ 5 mm、直径 3 mm) を充填した、熱 (260°C) 直立パイレックス (Pyrex、登録商標) チューブ (長さ 32 cm、直径 2 cm) を通じて滴下した。反応溶液を冷たいフラスコ (CO_2 /アセトン) 中に回収し、 NaHCO_3 飽和水溶液およびブラインで洗った。 MgSO_4 上の乾燥、および溶媒の除去のあと、粗生成物を蒸留により精製した。

【0059】8-メチル-1-オキサスピロ [4.5] デカ-2-エン
一般的方法に従い得た。

沸点 $_{0.1\text{ Torr}}$: 50°C (Kugelrohr)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0.90 (d, 3H, J 6.8); 0.95–1.1 (m, 2H); 1.25–1.65 (m, 5H); 1.65–1.85 (m, 4H); 4.75 (m, 1H); 6.25 (m, 1H).

IR (ν_{\max} , ニート, cm^{-1}): 2927s, 2855m, 1743m, 1621m.

MS [m/z (EI)]: 152 (M^+ , 54), 108 (30), 96 (26), 95 (100), 93 (33), 81 (76), 79 (30), 70 (23), 67 (44), 55 (35), 53 (20), 41 (31), 39 (26).

【0060】2-ヘプチル-2,3-ジヒドロフラン

沸点 $_{12\text{ mbar}}$: 90~91°C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0.88 (t, 3H, J 8); 1.2–1.45 (m, 10H); 1.5–1.6 (m, 1H); 1.65–1.75 (m, 1H); 2.2–2.3 (m, 1H); 2.65–2.72 (m, 1H); 4.47–4.55 (m, 1H); 4.84 (m, 1H); 6.26 (m, 1H).

IR (ν_{\max} , ニート, cm^{-1}): 2926s, 2856m, 1731w, 1619m.

MS [m/z (EI)]: 168 (M^+ , 37), 84 (53), 83 (60), 82 (36), 81 (23), 71 (32), 70 (54), 69 (100), 68 (25), 67 (28), 57 (59), 56 (41), 55 (84), 54 (23), 43 (51), 42 (22), 41 (95), 39 (40), 29 (36), 27 (23).

【0061】2-ペンタ-3-エニル-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン

沸点 $_{0.1\text{ Torr}}$: 50~60°C (Kugelrohr)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.45–1.75 (m, 6H); 1.77–1.9 (m, 1H); 1.9–2.0 (m, 1H); 2.0–2.2 (m, 3H); 3.7

5–3.82 (m, 1H); 4.62–4.7 (m, 1H); 5.35–5.52 (m, 2H); 6.36 (d, 1H, J 8).

IR (ν_{\max} , ニート, cm^{-1}): 3060w, 2920m, 2851w, 1650m.

MS [m/z (EI)]: 152 (M^+ , 15), 95 (25), 81 (55), 79 (28), 68 (26), 67 (41), 57 (28), 55 (100), 53 (20), 41 (38), 39 (32), 29 (23).

【0062】5. 環状フェナシルアセタール化合物 (フレグランス先駆化合物) の一般的製造方法

方法A: トルエン (10 ml) 中のヒドロキシアセトフェノン (10 ミリモル) の懸濁液に、環状ビニルエーテル (2 当量) を添加し、次いでトリフルオロ酢酸 (2 または 3 滴、約 0.01 当量) を添加した。この混合物を 50°C で加熱した。反応が完了した時点で (TLC、2~3 時間)、MTBE で希釈し、次いで飽和 NaHCO_3 (水溶液) 中に注ぎ入れた。水相を分離し、MTBE で抽出し、集めた有機層をブラインで洗浄し、次いで MgSO_4 上で乾燥させた。溶媒の蒸発後に得られた粗製生成物を、クロマトグラフィ (SiO_2 、EtOAc /ヘキサン) により精製し、所望の生成物を無色~淡黄色油状物として得た。

【0063】方法B: トルエン (10 ml) 中のヒドロキシアセトフェノン (10 ミリモル) の懸濁液に、芳香性ラクトンから誘導されたアセチル誘導体 (5 ミリモル) 及びピリジン (3~4 滴、0.1 当量) を添加した。この混合物を一晩加熱還流した。次いで飽和 NaHCO_3 水溶液中に注ぎ入れ、分離した水相を、MTBE で抽出した。集めた有機層をブラインで洗浄し、次いで MgSO_4 上で乾燥させた。溶媒の蒸発後に得られた粗製生成物を、クロマトグラフィ (SiO_2 、EtOAc /ヘキサン) により精製し、所望の生成物を無色~淡黄色油状物として得た。

【0064】1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2-イル)-2-(8-メチル-1-オキサスピロ

[4.5] デカ-2-イルオキシ)-エタノン (1)
方法Aによりジステレオマーの分離可能な混合物 (比率 6:1) として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

主ジステレオマー: 0.88 (d, 3H, J 6.8); 0.95–1.02 (m, 2H); 0.99 (d, 3H, J 6.8); 1.06 (s, 3H); 1.25 (s, 3H); 1.30 (s, 3H); 1.32 (s, 3H); 1.35–1.8 (m, 9H); 1.8–1.95 (m, 3H); 2.0–2.1 (m, 1H); 2.13–2.22 (m, 1H); 2.48 (s, 3H); 4.72 (m, 2H); 5.21 (m, 1H); 7.20 (s, 1H); 7.54 (s, 1H).

副ジステレオマー: 0.9 (d, 3H, J 6.8); 0.9–1.02 (m, 2H); 0.99 (d, 3H, J 6.8); 1.07 (s, 3H); 1.27 (m, 3H); 1.32 (s, 3H); 1.33 (s, 3H); 1.25–1.8 (m, 9H); 1.82–2.0 (m, 3H); 2.0–2.2 (m, 2H); 2.54 (s, 3H); 4.67–4.8 (m, 2H); 5.38 (dd, 1H, J 4.8, 1.2);

7.21 (s, 1H); 7.56 (s, 1H).

IR (ν_{\max} , ニート, cm^{-1}): 2960m, 2925m, 1681m, 1607w, 1544w.

UV [λ (ϵ), CH_2Cl_2 , nm]: 217 (18273), 258 (10652).
MS [m/z (EI)]: 426 (M^+ , 1), 258 (20), 244 (25), 243 (100), 153 (96), 152(38), 135 (84), 81 (24), 69 (24), 67 (25), 55 (22), 43 (22), 41 (25).

【0065】2-(5-ヘプチルテトラヒドロフラン-2-イルオキシ)-1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2-イル)エタノン(2)

方法Aによりジアステレオマーの分離可能な混合物(比率1:1)として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

第一ジアステレオマー: 0.87 (t, 3H, J 7.2); 0.99 (d, 3H, J 6.8); 1.06 (s, 3H); 1.26 (s, 3H); 1.31 (s, 3H); 1.32 (s, 3H); 1.2-1.5 (m, 12H); 1.55-1.7 (m, 2H); 1.8-1.95 (m, 2H); 2.0-2.15 (m, 3H); 2.48 (s, 3H); 3.9-4.0 (m, 1H); 4.65-4.75 (m, 2H); 5.25 (m, 1H); 7.2 (s, 1H); 7.56 (s, 1H).

第二ジアステレオマー: 0.87 (t, 3H, J 7.2); 0.99 (d, 3H, J 6.8); 1.06 (s, 3H); 1.26 (s, 3H); 1.31 (s, 3H); 1.32 (s, 3H); 1.2-1.5 (m, 12H); 1.55-1.7 (m, 2H); 1.8-2.05 (m, 4H); 2.48 (s, 3H); 4.0-4.1 (m, 1H); 4.65-4.8 (m, 2H); 5.2 (m, 1H); 7.21 (s, 1H); 7.55 (s, 1H).

IR (ν_{\max} , ニート, cm^{-1}): 2957m, 2926s, 2856m, 1684m, 1608w, 1545w.

UV [λ (ϵ), CH_2Cl_2 , nm]: 217 (14652), 258 (8060).
MS [m/z (EI)]: 442 (M^+), 258 (19), 244 (30), 243 (100), 169 (27), 95 (39), 81 (20), 69 (27).

【0066】2-(5-ヘプチルテトラヒドロフラン-2-イルオキシ)-1-ナフタレン-2-イルエタノン(3)

方法Aにより、ジアステレオマーの分離可能な混合物(比率3:2)として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

主ジアステレオマー: 0.87 (t, 3H, J 6.8); 1.2-1.35 (m, 10H); 1.35-1.5 (m, 2H); 1.5-1.6 (m, 1H); 2.05-2.17 (m, 3H); 3.87 (s, 3H); 3.95-4.05 (m, 1H); 4.91 (d, 1H, J 16.8); 5.01 (d, 1H, J 16.8); 5.30 (dd, 1H, J 4.6, 1.4); 7.52-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.47 (s, 1H).

副ジアステレオマー: 0.85 (t, 3H, J 7); 1.2-1.5 (m, 10H); 1.55-1.7 (m, 2H); 1.7-1.82 (m, 1H); 1.95-2.05 (m, 2H); 2.17-2.25 (m, 1H); 4.0-4.1 (m, 1H); 4.90 (d, 1H, J 16.4); 5.03 (d, 1H, J 16.4); 5.25 (m, 1H); 7.52-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.47 (s, 1H).

IR (ν_{\max} , ニート, cm^{-1}): 2926s, 2855m, 1697s, 162

8m, 1597w.

UV [λ (ϵ), CH_2Cl_2 , nm]: 250 (54627), 284 (10571).
MS [m/z (EI)]: 354 (M^+ , 1), 170 (57), 169 (46), 155 (31), 151 (21), 141(22), 127 (36), 109 (29), 95 (100), 83 (25), 81 (46), 69 (31), 67 (35), 57 (24), 55 (33), 43 (30), 41 (33).

【0067】2-(5-ヘプチルテトラヒドロフラン-2-イルオキシ)-1-(4-メトキシフェニル)エタノン(4)

方法Bにより、ジアステレオマーの分離可能な混合物(割合1:1)として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

第一ジアステレオマー: 0.88 (t, 3H, J 7); 1.2-1.35 (m, 10H); 1.35-1.47 (m, 2H); 1.5-1.57 (m, 1H); 2.0-2.15 (m, 3H); 3.87 (s, 3H); 3.95-4.02 (m, 1H); 4.73 (d, 1H, J 16.4); 4.83 (d, 1H, J 16.4); 5.25 (m, 1H); 6.91-6.95 (m, 2H); 7.91-7.95 (m, 2H).

第二ジアステレオマー: 0.88 (t, 3H, J 7); 1.2-1.5 (m, 11H); 1.57-1.65 (m, 1H); 1.7-1.8 (m, 1H); 1.9-2.02 (m, 2H); 2.15-2.22 (m, 1H); 3.87 (s, 3H); 4.0-4.1 (m, 1H); 4.72 (d, 1H, J 16); 4.84 (d, 1H, J 16); 5.19 (m, 1H); 6.91-6.95 (m, 2H); 7.91-7.95 (m, 2H).

IR (ν_{\max} , ニート, cm^{-1}): 2927m, 2855m, 1777w, 1693m, 1601s, 1576m.

UV [λ (ϵ), CH_2Cl_2 , nm]: 218 (5724), 272 (8235).
MS [m/z (EI)]: 334 (M^+), 169 (31), 151 (26), 150 (78), 135 (71), 109 (24), 95 (100), 81 (37), 69 (22), 67 (22), 55 (20).

【0068】1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2-イル)-2-(6-ペンタ-3-エニルテトラヒドロピラン-2-イルオキシ)エタノン(5)

方法Aにより、ジアステレオマーの混合物として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

主ジアステレオマー: 0.99 (d, 3H, J 6.8); 1.07 (s, 3H); 1.26 (s, 3H); 1.31 (s, 3H); 1.33 (s, 3H); 1.37-1.7 (m, 11H); 1.8-2.2 (m, 5H); 2.19 (s, 3H); 3.7-3.8 (m, 1H); 4.73 (s, 2H); 4.97 (m, 1H); 5.34-5.5 (m, 2H); 7.22 (s, 1H); 7.57 (s, 1H).

IR (ν_{\max} , ニート, cm^{-1}): 2934s, 1698m, 1608w.

UV [λ (ϵ), CH_2Cl_2 , nm]: 213 (15336), 258 (8487).
MS [m/z (EI)]: 426 (M^+ , 1), 243 (100), 153 (18), 135 (43), 85 (33), 55(25).

【0069】1-(ナフタレン-2-イル)-2-(6-ペンタ-3-エニルテトラヒドロピラン-2-イルオキシ)エタノン(6)

方法Aにより、ジアステレオマーの分離可能な混合物(割合19:1)として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

主ジアステレオマー：1.4-1.75 (m, 9H); 1.9-2.2 (m, 4H); 3.75-3.82 (m, 1H); 4.9-5.05 (m, 3H); 5.35-5.5 (m, 2H); 7.55-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.47 (s, 1H).

副ジアステレオマー：1.4-1.75 (m, 9H); 1.9-2.2 (m, 4H); 3.3-3.4 (m, 1H); 5.0-5.2 (m, 3H); 5.35-5.5 (m, 2H); 7.55-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.49 (s, 1H).

IR (ν_{\max} , ニート, cm^{-1}): 2936m, 1697s, 1628m, 1596w.

UV [λ (ϵ), CH_2Cl_2 , nm]: 250 (45352), 285 (8887).

MS [m/z (EI)]: 338 (M^+ , 4), 186 (22), 170 (100), 155 (79), 153 (37), 141 (26), 135 (83), 127 (64), 109 (32), 107 (27), 96 (24), 93 (37), 85 (69), 81 (31), 79 (30), 69 (43), 67 (40), 57 (26), 55 (70), 41 (21).

【0070】例2

溶液中の環状フェナシルアセタール化合物 (I) の光分解

有機溶剤 (好ましくはエタノール) 中の溶液 (先駆化合物 (I) の典型的濃度: 0.05%~0.1% g/v) またはフェナシルアセタール化合物 (I) を沈着させた後の木綿タオル上で、下記例3で説明されているように、光放出試験を行った。当該溶液に、ホウケイ酸ガラス装置 [パイレックス(Pyrex) (登録商標)] 内で、照射用窓が主として太陽光のUVAおよびUVBスペクトルに制限されるようにして、水銀灯 (150W) を照射した。このアルコール溶液には、1時間照射し、試料を*

* 15分毎に採取し、光分解の程度を分析した。

【0071】分析

溶液中で光分解した後のアリールケトン (I I) およびラクトン (I I I) の存在を、GC保有時間を用いて測定した。試料 (0.2 μl) を、さらに稀釈することなく注入した (カラム注入)。フィソンズ-GC (Fisons-GC) 8000シリーズ装置によりJ & W Scientific DB-5 キャピラリーカラム (30m, 0.32mm i.d., 0.25 μm フィルム, He キャリアガス, 85 kPa) を用いるガスクロマトグラフィーフレームイオン化検出法 (GC-FID) を行った。この結果を表1にまとめて示す。

【0072】オランジャークリスタルス (Oranger Crystals) (登録商標) から誘導された先駆化合物が相当にゆっくりと開裂されるのに対して (図1)、フィクソライド (Fixolide, 登録商標) から誘導された先駆化合物は急速に開裂し、またアセトアニソール先駆化合物はさらに急速でさえあった。上記条件下における推定半減期は、GC分析 (対応するピーク面積) から推定した。

$t_{1/2}$ [アセトアニソール] = 7~8分

$t_{1/2}$ [フィクソライド (登録商標)] = 6~7分

$t_{1/2}$ [オランジャークリスタルス (登録商標)] = 30~35分

【0073】表1: 水銀灯を照射した場合の溶液中の環状フェナシルアセタール化合物 (I) からのアリールケトン化合物 (I I) およびラクトン化合物 (I I I) の放出

	構造 (I)	フラグランス 目標		UV-テスト*
		アリール ケトン (I I)	ラクトン (I I I)	
1		フィクソライド (登録商標)	ピーチ ピュア (登録商標)	+++
2		オランジャー クリスタルス (登録商標)	ピーチ ピュア (登録商標)	+
3		アセトアニソール	ピーチ ピュア (登録商標)	+++

* 0: 開裂なし, +: ゆっくりと開裂, ++: 中程度の開裂, +++: 早い開裂

【0074】例3

噴霧試験

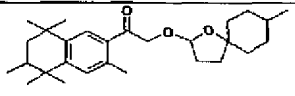
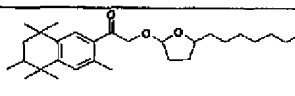
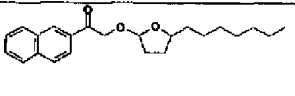
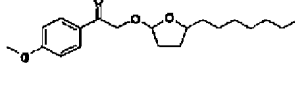
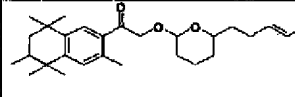
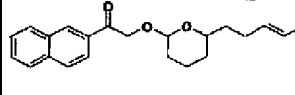
エタノール中のほぼ0.2%の環状フェナシルアセタール (I) 溶液1gを、テリー (Terry) タオル (白色木綿タオル、25cm×25cm、45g) 上に均一に噴霧した。これは、45~75 μg /木綿gに相当する。こ

の噴霧したタオルを暗く無臭の場所で乾燥させた。乾燥した時点で、これらのタオルに日焼け用照明灯 [オスラム ウルトラビタラックス (Osram Ultra-Vitalux) (登録商標)、300W; 50cmの距離から、この光は真夏の海辺の屋間の自然の太陽光の効果のほぼ6~7倍の効果をも有する] を用いて、数秒間から数分間までの

時間、照射した。照射前および照射後に、調香師の熟練したパネルにより評価を行った。照射前、このタオルは無臭であるものと判定された。照射後の結果を表2にまとめて示す。

*【0075】表2：日焼け用照明灯により照射された布地上の環状フェナシルアセタール化合物からのアリールケトンおよびラクトンの放出

*

	構 造	フラグランス (認知) *		全体的判定 *
		アリール ケトン (I I)	ラクトン (I I I)	
1		フィクソライド (登録商標) (++)	メチル レイトン (登録商標) (+)	+
2		フィクソライド (登録商標) (++)	ピーチ ピュア (登録商標) (++)	++
3		オランジャー クリスタルス (登録商標) (++)	ピーチ ピュア (登録商標) (++)	++
4		アセトアニソール (++)	ピーチ ピュア (登録商標) (++)	+++
5		フィクソライド (登録商標) (++)	ジャスモラクトン (登録商標) (+++)	+++
6		オレンジャー クリスタルス (登録商標) (++)	ジャスモラクトン (登録商標) (++)	++

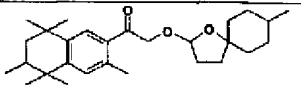
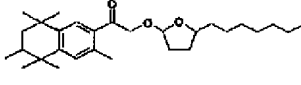
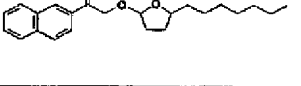
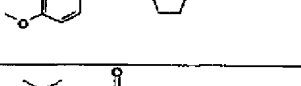
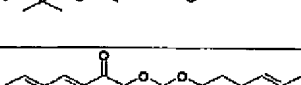

* 0：非常に弱い，+：弱い，++：中程度，+++：強い

【0076】例4 安定性試験

環状フェナシルアセタール化合物 (I) を、pH 2.5、pH 7 および pH 9.5 の水性緩衝溶液中で37℃において24時間、インキュベートし、塩基性および中性媒質中では安定であるが、酸性条件下にはあまり安定

ではないことが見出された。この結果を表3にまとめて示す。

【0077】表3：異なるpH下におけるフェナシルアセタール化合物 (I I I) の安定性

	構 造	pH 2.5	pH 7	pH 9.5
1		安 定	安 定	安 定
2		安 定	安 定	安 定
3		不安定	安 定	安 定
4		不安定	安 定	安 定
5		安 定	安 定	安 定
6		不安定	安 定	安 定

【0078】

【発明の効果】式 I で表されるフレグランス先駆化合物は、アルカリ条件下においても安定であるという優れた性質を有し、光照射により芳香性ケトン及び芳香性ラク*

* トンを放出する。本発明により、種々の製品、特に洗濯製品において有用な優れたフレグランス先駆化合物を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 サミュエル デレ
スイス国 ファランデン、ランガリシュト
ラーセ 120

F ターム(参考) 4C037 DA05 WA02
4C062 AA18
4H059 BA17 BA50 BB13 BB14 BB15
BB18 BB19 BB22 BB44 BB45
DA09 EA31